

**Untersuchungen zur Struktur von wassergelösten und an Hämatit sorbierten Uran(VI)-Komplexen mit aliphatischen (Hydroxy-) Carbonsäuren: Kombination verschiedener spektroskopischer Methoden mit Faktorenanalyse und quantenchemischen Berechnungen**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der  
Technischen Universität Dresden**

von

Dipl.-Chem. Christian Lucks  
geboren am 03.09.1982 in Riesa

**Eingereicht am 23.11.2012**

Die Dissertation wurde in der Zeit von März 2008 bis August 2012 im  
Institut für Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrums Dresden-  
Rossendorf angefertigt.



Betreuer: Prof. Gert Bernhard

Gutachter: Prof. Horst Geckeis und Prof. Jörg Steinbach

**Verteidigt am 23.04.2013**





## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern Herrn Prof. G. Bernhard und Herrn Dr. A. Roßberg für die engagierte Unterstützung bei der Verwirklichung dieser Arbeit, für die weitsichtigen Hinweise und zahlreichen Verbesserungsvorschläge. Die Bereitstellung und ständige Weiterentwicklung der Programme zur Faktorenanalyse und Landweber-Iteration durch Herrn Dr. A. Roßberg und die Einführung in die Anwendung dieser Programme waren ein wesentlicher Aspekt, ohne den die Arbeit in dieser Form nicht durchführbar gewesen wäre.

Ein herzlicher Dank gilt Frau U. Schäfer und Frau A. Ritter für die Messungen mittels ICP/MS und Frau C. Eckardt für die BET-Messungen und einige Messungen zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts. Des Weiteren danke ich Frau A. Scholz für die XRD-Messungen des Hämatits.

Herrn A. Ikeda-Ohno danke ich für die Herstellung und Messung der EXAFS-Proben im System Uran-Essigsäure im Vorfeld des Beginns dieser Arbeit sowie für die Messung dieser Proben mittels UV/VIS.

Für die Messung der IR-Proben danke ich Herrn K. Heim und Frau B. Li. Bei der Interpretation der IR-Spektren danke ich Herrn Dr. H. Foerstendorf und Herrn Prof. S. Tsushima für die wertvollen Ratschläge.

Für die Durchführung der DFT-Rechnungen danke ich Herrn Prof. S. Tsushima. Dem Zentrum für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen (ZIH) der Technischen Universität Dresden danke ich für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit an den dafür benötigten Hochleistungsrechnern.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Forschungsprojektes „Strukturbestimmung von ternären aquatischen U(VI)-Sorptionskomplexen mittels neuester entwickelter kombinierter EXAFS-Auswertemethoden (ITFA, MCTFA)“ unter der Projektnummer RO2254/3-1.

An dieser Stelle möchte ich auch dem gesamten ROBL-Team für die Einführung in die Mysterien der Röntgenabsorptionsspektroskopie und deren Auswertung, die technische Unterstützung und die Aufbringung der nötigen Arbeitszeit beim Betreiben der Beamline rund um die Uhr danken.

Herrn S. Weiß danke ich für die Unterstützung bei Fragen jeder Art im Laboralltag.

Gedankt sei auch den anderen Doktoranden des Institutes für die Bereitschaft zur Hilfestellung, für gewinnbringende Diskussionen und aufmunternde Worte.

Mein Dank gilt auch den nicht namentlich erwähnten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für ihre stets freundliche und hilfsbereite Zusammenarbeit und nicht zuletzt auch für eine stets positive Arbeitsatmosphäre in Büro und Labor..

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die moralische Unterstützung und den geleisteten Beistand.

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	III
Inhaltsverzeichnis .....	V
Abkürzungsverzeichnis .....	IX
Zusammenfassung .....	XI
Summary .....	XIV
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Zu den Carbonsäuren .....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Carbonsäuren in der Umwelt.....	3
2.1.2 Einteilung der aliphatischen Carbonsäuren.....	3
<b>2.2 Möglichkeiten der Koordinierung von Carboxygruppen an Uran(VI).....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Differenzierung der Koordinierung von Carbonsäuren an Uran(VI) mithilfe spektroskopischer Methoden .....</b>	<b>7</b>
2.3.1 UV/VIS-Spektroskopie .....	8
2.3.1.1 Messprinzip und theoretische Grundlagen der UV/VIS-Spektroskopie .....	8
2.3.1.2 Aufbau des Messsystems.....	10
2.3.2 ATR-Infrarotspektroskopie .....	10
2.3.2.1 Messprinzip .....	10
2.3.2.2 Aufbau und Messung.....	11
2.3.2.3 IR-Spektroskopie der Komplexierung von Uran(VI) mit carboxylischen Liganden .....	13
2.3.3 XAS-Spektroskopie.....	15
2.3.3.1 Theorie der Röntgenabsorptionsspektroskopie .....	15
2.3.3.2 Analyse von EXAFS-Spektren.....	16
2.3.3.3 Aufbau des Messplatzes .....	19
2.3.3.4 Anwendung der EXAFS-Spektroskopie.....	20
<b>2.4 Abschätzung des Koordinationsmodus anhand der Komplexbildungskonstanten.....</b>	<b>24</b>
<b>2.5 Faktorenanalyse.....</b>	<b>26</b>
<b>2.6 DFT-Rechnungen.....</b>	<b>28</b>
<b>3 Untersuchung der Komplexierung von Uran(VI) mit einfachen organischen Liganden in wässriger Lösung.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Komplexierung von Uran(VI) mit Essigsäure .....</b>	<b>29</b>
3.1.1 Literatur .....	29
3.1.2 Ergebnisse und Diskussion.....	31
3.1.3 Zusammenfassung.....	44
<b>3.2 Komplexierung von Uran(VI) mit Ameisensäure.....</b>	<b>45</b>
3.2.1 Literatur .....	45
3.2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	46

3.2.3 Zusammenfassung .....	52
<b>3.3 Komplexierung von Uran(VI) mit Malonsäure .....</b>	<b>53</b>
3.3.1 Literatur .....	53
3.3.2 Ergebnisse und Diskussion .....	54
3.3.3 Zusammenfassung .....	57
<b>3.4 Komplexierung von Uran(VI) mit Maleinsäure.....</b>	<b>58</b>
3.4.1 Literatur .....	58
3.4.2 Ergebnisse und Diskussion .....	58
3.4.3 Zusammenfassung .....	63
<b>3.5 Komplexierung von Uran(VI) mit Weinsäure .....</b>	<b>63</b>
3.5.1 Literatur .....	63
3.5.2 Ergebnisse und Diskussion .....	66
3.5.3 Zusammenfassung .....	73
<b>3.6 Komplexierung von Uran(VI) mit Bernsteinsäure .....</b>	<b>74</b>
3.6.1 Literatur .....	74
3.6.2 Ergebnisse und Diskussion .....	74
3.6.3 Zusammenfassung .....	82
<b>3.7 Komplexierung von Uran(VI) mit weiteren Carbonsäuren.....</b>	<b>83</b>
3.7.1 Literatur .....	83
3.7.1.1 Propionsäure .....	83
3.7.1.2 Tricarballysäure .....	83
3.7.1.3 $\beta$ -Hydroxybuttersäure .....	84
3.7.2 Ergebnisse und Diskussion .....	84
3.7.3 Zusammenfassung .....	88
<b>3.8 Komplexierung von Uran(VI) mit <math>\alpha</math>-Hydroxycarbonsäuren.....</b>	<b>89</b>
3.8.1 Literatur .....	89
3.8.1.1 Glycolsäure ( $\alpha$ -Hydroxyessigsäure) .....	89
3.8.1.2 Milchsäure ( $\alpha$ -Hydroxypropionsäure) .....	90
3.8.1.3 $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure .....	91
3.8.2 Ergebnisse und Diskussion .....	91
3.8.3 Zusammenfassung .....	97
<b>3.9 Komplexierung von Uran(VI) mit <math>\alpha</math>-Hydroxydi- und -tricarbonsäuren.....</b>	<b>98</b>
3.9.1 Literatur .....	98
3.9.2 Ergebnisse und Diskussion .....	99
3.9.3 Zusammenfassung .....	101
<b>3.10 Komplexierung von Uran(VI) mit Oxalsäure .....</b>	<b>101</b>
3.10.1 Literatur .....	101
3.10.2 Ergebnisse und Diskussion .....	102
3.10.3 Zusammenfassung .....	106
<b>3.11 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Komplexierung von Uran(VI) mit einfachen organischen Liganden in wässriger Lösung.....</b>	<b>106</b>
3.11.1 Monocarbonsäuren .....	106
3.11.2 Di- und Tricarbonsäuren.....	107

---

3.11.3	$\alpha$ -und $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren.....	108
3.11.4	Ableitung von Gesetzmäßigkeiten .....	111
3.11.5	Ausblick .....	113
<b>4</b>	<b><i>Untersuchung der Komplexbildung von ausgewählten organischen Liganden mit Eisen(III) in wässriger Lösung.....</i></b>	<b>114</b>
<b>4.1</b>	<b>Komplexbildung von Fe(III) mit Essig- und Bernsteinsäure .....</b>	<b>114</b>
4.1.1	Literatur .....	114
4.1.2	Ergebnisse .....	115
<b>4.2</b>	<b>Komplexbildung von Fe(III) mit Weinsäure.....</b>	<b>120</b>
4.2.1	Literatur .....	120
4.2.2	Ergebnisse .....	122
<b>4.3</b>	<b>Komplexbildung von Fe(III) mit Protocatechusäure .....</b>	<b>125</b>
4.3.1	Literatur .....	125
4.3.2	Ergebnisse .....	125
<b>4.4</b>	<b>Zusammenfassung zu den wässrigen Komplexen von Eisen(III).....</b>	<b>127</b>
<b>5</b>	<b><i>Untersuchung der Sorption von Uran(VI) an Hämatit in An- und Abwesenheit von ausgewählten organischen Liganden .....</i></b>	<b>129</b>
<b>5.1</b>	<b>Sorption von organischen Liganden an Hämatit.....</b>	<b>129</b>
5.1.1	Literatur .....	129
<b>5.2</b>	<b>Sorption von Uran(VI) an Hämatit.....</b>	<b>131</b>
5.2.1	Literatur .....	131
5.2.2	Ergebnisse .....	132
<b>5.3</b>	<b>Sorption von Uran(VI) an Hämatit in Gegenwart von organischen Liganden .....</b>	<b>136</b>
5.3.1	Bernsteinsäure .....	136
5.3.2	Weinsäure .....	139
5.3.3	Essigsäure .....	141
5.3.4	Protocatechusäure.....	143
<b>5.4</b>	<b>Zusammenfassung zur Sorption von Uran(VI) an Hämatit.....</b>	<b>146</b>
<b>5.5</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>148</b>
<b>6</b>	<b><i>Materialien und Methoden.....</i></b>	<b>150</b>
<b>6.1</b>	<b>Materialien .....</b>	<b>150</b>
<b>6.2</b>	<b>Methoden .....</b>	<b>151</b>
6.2.1	Allgemeine Vorgehensweise .....	151
6.2.2	Anwendung der Faktorenanalyse .....	151
6.2.3	Synthese von Hämatit.....	154
6.2.4	Spektroskopische Methoden .....	154
6.2.4.1	IR-Spektroskopie .....	154
6.2.4.2	UV/VIS-Spektroskopie.....	155
6.2.4.3	EXAFS-Spektroskopie .....	158
6.2.5	Sorptionsproben .....	165

---

6.2.6	Bestimmung der Urankonzentration.....	167
6.2.7	Bestimmung der spezifischen Oberfläche .....	167
6.2.8	Berechnung der Speziierung.....	167
6.2.9	DFT Rechnungen.....	168
<b>7</b>	<b><i>Referenzen</i></b> .....	<b><i>I</i></b>

## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$ HBS .....	$\alpha$ -Hydroxyisobutyrat, deprotonierte Form der $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C(OH)-COOH)
$\beta$ HBS .....	$\beta$ -Hydroxybutyrat, deprotonierte Form der $\beta$ -Hydroxybuttersäure (CH <sub>3</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -COOH)
ac .....	Acetat, deprotonierte Form der Essigsäure (CH <sub>3</sub> -COOH)
adip .....	Adipat, zweifach deprotonierte Form der Adipinsäure (COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH)
ATR .....	abgeschwächte Totalreflexion (englisch: attenuated total reflectance)
cit .....	Citrat, dreifach deprotonierte Form der Citronensäure (COOH-CH <sub>2</sub> -C(OH)(COOH)-CH <sub>2</sub> -COOH)
CN .....	Koordinationszahl (englisch: coordination number)
DCS .....	doppelt eckenverknüpft (englisch: double corner sharing)
DFT .....	Dichtefunktionaltheorie
ES .....	kantenverknüpft (englisch: edge sharing)
ESRF .....	Europäische Synchrotronstrahlungsanlage (englisch: European Synchrotron Radiation Facility)
EXAFS .....	Verfahren der Röntgenabsorptionsspektroskopie im Bereich von wenigen 100 eV bis wenigen 1000 eV nach der Absorptionskante (englisch: extended X-ray absorption fine structure)
FA .....	Faktorenanalyse
for .....	Formiat, deprotonierte Form der Ameisensäure (H-COOH)
fum .....	Fumarat, zweifach deprotonierte Form der Fumarsäure (trans-COOH-CH=CH-COOH)
glut. ....	Glutarat, zweifach deprotonierte Form der Glutarsäure (COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH)
glyc .....	Glycolat, deprotonierte Form der Glycolsäure (CH <sub>2</sub> (OH)-COOH)
IR .....	Infrarotstrahlung (Wellenlängenbereich elektromagnetischer Strahlung von 780 nm bis 1 mm)
lac .....	Lactat, deprotonierte Form der Milchsäure (CH <sub>3</sub> -CH(OH)-COOH)
malat .....	Malat, zweifach deprotonierte Form der Äpfelsäure (COOH-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -COOH)
malei .....	Maleinat, zweifach deprotonierte Form der Maleinsäure (cis-COOH-CH=CH-COOH)
malon .....	Malonat, zweifach deprotonierte Form der Malonsäure (COOH-CH <sub>2</sub> -COOH)
MS.....	Mehrfachstreuung (englisch: multiple scattering)

ox .....	Oxalat, zweifach deprotonierte Form der Oxalsäure (COOH-COOH)
phthal .....	Phthalat, zweifach deprotonierte Form der Phtahlsäure (ortho-HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH)
prop .....	Propionat, deprotonierte Form der Propionsäure (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH)
prot .....	Protocatechuat, deprotonierte Form der Protocatechusäure (3,4-Dihydroxybenzoesäure)
ROBL .....	Rossendorf Beamline, Synchrotron-Beamline an der ESRF für radiochemische und materialwissenschaftliche Messungen
SCS .....	einfach eckenverknüpft (englisch: single corner sharing)
SS.....	Einfachstreuung (englisch: single scattering)
suc .....	Succinat, zweifach deprotonierte Form der Bernsteinsäure (COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH)
tar .....	Tartrat, zweifach deprotonierte Form der Weinsäure (COOH-CH(OH)-CH(OH)-COOH)
tricarb .....	Tricarallylat, dreifach deprotonierte Form der Tricarallylsäure (COOH-CH <sub>2</sub> -CH(COOH)-CH <sub>2</sub> -COOH)
UV/VIS .....	Wellenlängenbereich elektromagnetischer Strahlung im Bereich des Ultravioletten und sichtbaren Lichts (1 nm bis 780 nm)
XAS .....	Röntgenabsorptionsspektroskopie (englisch: X-ray absorption spectroscopy)
XRD .....	Röntgenbeugung oder auch Röntgendiffraktometrie (englisch: X-ray diffraction)



## Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen steht die Aufklärung der Strukturen der Komplexe von Uran mit aliphatischen (Hydroxy-)Carbonsäuren als Liganden sowie die Strukturen, die bei Sorption von Uran an dem Eisenmineral Hämatit in An- und Abwesenheit organischer Säuren gebildet werden. Das ternäre System aus Hämatit, Uran(VI) und organischem Ligand ist sehr komplex. Daher ist es notwendig eine Aufspaltung in einfachere binäre Systeme vorzunehmen und die Ergebnisse dieser Teilsysteme heranzuziehen, um das komplexere ternäre System zu verstehen.

Anhand der umfangreichen durchgeführten Arbeiten zu den wässrigen Uran(VI)-Komplexen können nun Rückschlüsse von der Struktur einer Carbonsäure auf die Struktur der gebildeten Uran(VI)-Komplexe in Abhängigkeit vom pH getroffen werden. Zuerst sollte festgehalten werden, dass Uran(VI) üblicherweise pentagonal-bipyramidale Komplexe ergibt. Das Pentaquauranylion zeigt beispielsweise zwei axiale Sauerstoffatome ( $O_{ax}$ ) bei einem Abstand von 1,76 Å und fünf äquatoriale Sauerstoffatome ( $O_{eq}$ ) bei einem Abstand von 2,40 Å, die von koordinierten Wassermolekülen stammen. Im Zuge der Komplexierung mit organischen Liganden werden die Wassermoleküle durch organische Liganden ersetzt, was zu messbaren Veränderungen der Bindungsabstände führt.

Monocarbonsäuren bilden mit Ausnahme der Ameisensäure nacheinander mit steigendem pH 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe. Die teilweise in der Literatur postulierten 1:4-Komplexe beschränken sich wahrscheinlich auf extrem hohe Ligandkonzentration ( $>>1$  M) oder nicht-wässrige Lösungen (z. B. 1:4-U-ac-Komplex [Ryan 1967]). Anhand der Verringerung der spektralen Aufspaltung  $\Delta\nu$  der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxygruppe konnte für diese Komplexe eine bidentate Koordination nachgewiesen werden. Mittels EXAFS konnte die bidentate Struktur anhand einer Verlängerung des  $O_{eq}$ -Abstandes auf 2,47 Å im Falle der 1:3-Komplexe in den Systemen U-ac und U-prop bestätigt werden. Die Ameisensäure hingegen bildet monodentate Komplexe. Dies konnte durch eine Erhöhung von  $\Delta\nu$  und eine Verkürzung des  $O_{eq}$ -Abstandes gezeigt werden. Ursache für dieses Verhalten ist der fehlende +I-Effekt durch den organischen Rest, der unter anderem eine deutliche Erhöhung der Säurestärke im Falle der Ameisensäure nach sich zieht.

Bei Bi- und Tricarbonsäuren bestimmt der Abstand der Carboxygruppen zueinander, welche Art der Koordinierung auftritt. Werden die Carboxygruppen durch maximal ein Kohlenstoffatom voneinander getrennt (Oxal- und Malonsäure) oder wird durch eine cis-Doppelbindung eine cis-Konfiguration der Carboxygruppen zueinander erzwungen (Maleinsäure), treten 1:1- und 1:2-, sowie für Oxalsäure auch 1:3-Komplexe mit chelatartiger Koordinierung auf. Dies

wird durch eine Erhöhung von  $\Delta v$  und eine Verringerung von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  auf 2,36 Å (1:2-Komplexe) untermauert. Liegen mindestens zwei Kohlenstoffatome zwischen den Carboxygruppen (Bernsteinsäure, Tricarallylsäure), so bilden sich überwiegend bidentate Komplexe aus. Der 1:3-Komplex im System U-suc ist allerdings gemischt bidentat/monodentat und erreicht deshalb auch einen gegenüber dem 1:3 U-ac Komplex etwas verkürzten  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstand von 2,45 Å.

Eine weitere wichtige Gruppe von Liganden sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren. Die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren bilden 1:1-, 1:2-, 2:2- und 3:3-Komplexe aus. Der Ligand koordiniert dabei als 5-Ring-Chelat an Uran(VI). Die Bildung polynuklearer Spezies wird belegt mit einem stufenweisen und sehr starken Ansteigen der Absorption im UV/VIS-Bereich, der durch eine Deformation der linearen  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ -Bindung hervorgerufen wird. Außerdem zeigt die EXAFS-Spektroskopie, dass bei  $\text{pH} \sim 2\text{--}4$  eine U-U-Wechselwirkung bei  $r(\text{U-U}) \sim 3,92$  Å auftritt, wodurch die Bildung eines  $\mu_2\text{-O}$  verbrückten Dimers nachgewiesen ist. Im naheutralen pH-Bereich ( $\text{pH} 6\text{--}7$ ) ist eine sehr starke U-U-Wechselwirkung bei  $r(\text{U-U}) \sim 3,83$  Å erkennbar. Diese kann durch Ausbildung einer  $\mu_3\text{-O}$  verbrückten dreikernigen Struktur erklärt werden. Zwischen den  $\alpha$ -Hydroxymonocarbonsäuren und den  $\alpha$ -Hydroxydi- und -tricarbonsäuren, die als substituierte Äpfelsäure aufgefasst werden können, besteht der wesentliche Unterschied, dass die Homologen der Äpfelsäure das Dimer im oben genannten pH-Bereich als dominierende Spezies aufweisen, während es bei den Monocarbonsäuren erst bei höheren pH-Werten ( $\text{pH} \sim 4\text{--}5$ ) und lediglich zu  $\sim 50\%$  (lac) auftritt. Die  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren bilden hingegen bidentat koordinierende 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe. Die 1:3-Komplexe sind isostrukturell zum 1:3-U-ac-Komplex. Die Hydroxygruppe in  $\beta$ -Position beteiligt sich folglich nicht an der Komplexierung.

Bei der Sorption von Uran(VI) an Hämatit in An- und Abwesenheit organischer Liganden ergibt sich ein breit gefächertes Spektrum an Möglichkeiten. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Sorption etwa bei  $\text{pH} 3\text{--}4$  einsetzt und im naheutralen pH-Bereich ( $\text{pH} 6\text{--}7$ ) maximal wird. Die Anwesenheit organischer Liganden bewirkt im Allgemeinen eine Verschiebung der Sorptionskante zu höheren pH-Werten, wobei folgende Reihenfolge der pH-Werte bei 50 %iger Sorption zu beobachten war: ohne Ligand  $\sim$  Protocatechusäure < Essigsäure < Bernsteinsäure < Weinsäure. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Sorptionskomplexe in der Nähe der Sorptionskante monomer sind und in oligomere Urankomplexe im naheutralen pH-Bereich übergehen.

Ohne Zugabe eines Liganden bildet sich mit steigendem pH zuerst ein über Kante verknüpfter, monomerer Sorptionskomplex (ES-Monomer) aus, der sich durch einen Fe-Abstand von  $\sim 3,45$  Å und einen  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstand von  $\sim 2,40$  Å auszeichnet. Im neutralen pH-Bereich sorbiert Uran als oligomerer (wahrscheinlich dreikerniger) Sorptionskomplex (ES-Trimer) mit  $r(\text{U-U}) = 3,82\text{--}3,88$  Å und  $r(\text{U-O}_{\text{eq}}) = 2,33\text{--}2,37$  Å. Im Übergangsbereich kann sich zu gerin-

gen Teilen ein einfach oder doppelt über Ecke verknüpfter Sorptionskomplex (SCS- oder DCS-Monomer), wobei das SCS-Monomer einen Fe-Abstand von  $\sim 3,70\text{--}3,75\text{ \AA}$  und einen  $O_{eq}$ -Abstand von  $\sim 2,40\text{ \AA}$  aufweist, bilden. In Gegenwart von Essigsäure ändern sich lediglich die Strukturparameter minimal.

In Gegenwart von Bernstein- und Weinsäure bilden sich im Gegensatz dazu über den Liganden verknüpfte Sorptionskomplexe aus, die also keine U-Fe-Wechselwirkung zeigen und sich besonders durch ihren sehr niedrigen  $DW(O_{eq})$  von den anderen Sorptionskomplexen unterscheiden. Im neutralen pH-Bereich liegen wiederum dreikernige Sorptionskomplexe vor, wobei es im Falle der Weinsäure auch möglich wäre, dass das aus dem aquatischen System bekannte Trimer über die Weinsäure an die Oberfläche bindet.

Im Unterschied dazu sorbiert Uran(VI) in Gegenwart der Protocatechusäure nahe der Sorptionskante als Gemisch eines monomeren ES- und DCS-Komplexes. Bei weiterer Erhöhung des pH dominiert der DCS-Komplex, der eine starke U-Fe-Wechselwirkung bei  $r(U-Fe) = 4,19\text{ \AA}$  zeigt. Eine Oligomerisierung bleibt in diesem Falle aus.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse tragen zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkung von Uran(VI) mit organischen Säuren, sowie von Uran(VI) mit Hämatit in Gegenwart organischer Säuren, bei und liefern die Strukturen für die gebildeten wässrigen Komplexe und die Sorptionskomplexe. Damit unterstützen sie den Aufklärungsprozess des Transports radioaktiver Stoffe und können somit zuverlässigere Risikobewertungen für Endlager nuklearer Abfälle und für Rückstände des Uranerzbergbaus ermöglichen.

## Summary

This study is focussed on throwing light on the structures of uranium(VI) complexes with aliphatic (hydroxy-) carboxylic acids and on the structures of the sorption complexes on the iron mineral hematite in presence and absence of organic acids. The ternary system of hematite, uranium(VI), and organic ligand is very complicated, thus it is necessary to decompose it in binary systems. The results within these binary systems are used to better understand the complicated ternary system.

Based on the comprehensive investigations on the aqueous uranium(VI) complexes, it is now possible to draw inferences from the structure of the carboxylic acid about the structure of the formed uranium(VI) complex in dependence of the pH. At first it has to be mentioned that uranium(VI) commonly gives pentagonal bipyramidal complexes. The pentaquaauranylion is formed by two axial oxygen atoms ( $O_{ax}$ ) at a distance of 1.76 Å and five equatorial oxygen atoms ( $O_{eq}$ ) at 2.40 Å stemming from coordinated water molecules. Due to complexation with organic ligands water is replaced by the ligand, thus the interatomic distances change.

Monocarboxylic acid, except for formic acid, form with rising pH 1:1, 1:2, and 1:3 complexes, successively. 1:4-complexes that were sometimes postulated in literature are probably restricted to very high ligand concentrations ( $>>1$  M) or to non-aqueous solutions. On the basis of the decrease of the spectral splitting  $\Delta\nu$  of the symmetric and antisymmetric vibration mode of the carboxylic group bidentate coordination is verified. By using EXAFS spectroscopy the structure of the 1:3 complexes with acetic and propionic acid shows an elongation of the U- $O_{eq}$  distance ( $r(U-O_{eq})$ ) to 2.47 Å and a six fold coordination in the equatorial plane. This distance is characteristic for bidentate coordination of the carboxylic group. In contrast, formic acid gives monodentate complexes. This is proved by an increase of  $\Delta\nu$  and a shortening of  $r(U-O_{eq})$ . The reason for this behaviour is the missing +I effect from the organic chain that accounts for a dramatically stronger acidity of formic acid.

Among the bi- and tricarboxylic acids, the distance between the carboxylic groups is decisive for the prevailing mode of coordination. If the carboxylic groups are only separated by no more than one carbon atom (oxalic and malonic acid) or if the cis-configuration of the carboxylic groups is enforced by a cis-configuration of the ligand (maleic acid), 1:1 and 1:2 complexes with chelating coordination will be formed. This is evidenced by an increase of  $\Delta\nu$  and a decrease of  $r(U-O_{eq})$  to 2.36 Å (1:2-complexes). If at least two carbon atoms separate the carboxylic groups from each other (succinic acid), the coordination will be mainly bidentate. However, the 1:3 complex in the U-suc system gives a mixed bidentate/monodentate coordination, thus  $r(U-O_{eq})$  is only increased to 2.45 Å.

Another important group of ligands are the  $\alpha$ - and  $\beta$ -Hydroxy acids.  $\alpha$ -Hydroxy acids form 1:1, 1:2, 2:2, and 3:3 complexes with rising pH. In all cases the ligand gives 5-membered ring chelates. The formation of polynuclear species is evidenced by a stepwise and very strong increase of the absorption in the UV-Vis range that is caused by a deformation of the linear O=U=O moiety. Moreover, EXAFS spectroscopy shows a uranium-uranium interaction at  $r(\text{U-U}) \sim 3.92 \text{ \AA}$  in the pH range of 2–4. This distance gives evidence for the formation of a  $\mu_2\text{-O}$  bridged dimer. In the near neutral pH range (pH 6–7) a very strong U-U interaction is visible at  $r(\text{U-U}) \sim 3.83 \text{ \AA}$ . This feature can be explained by the formation of a  $\mu_3\text{-O}$  bridged trimeric structure. The main difference between the  $\alpha$ -Hydroxy diacids that can be understood as homologues of malic acid and the  $\alpha$ -Hydroxy monoacids (glycolic acid, lactic acid, etc.) is the strength of the dimeric complex. Among the homologues of malic acid the complex stability constant of the dimer is so high that the formation of a 1:2 complex is suppressed and the relative concentration of the dimer is at least 90 % in the pH range of 2–4. Among the  $\alpha$ -Hydroxy monoacids the occurrence of the dimer is shifted to higher pH values and the relative concentration is limited (e.g.  $\sim 50 \%$  in the U-lac system). On the contrary,  $\beta$ -Hydroxy acids form bidentate coordinated 1:1, 1:2, and 1:3 complexes. The 1:3 complexes are isostructural to the 1:3 complex in the U-ac system. Hence, the  $\beta$ -Hydroxy group does not participate in the coordination.

For the sorption of uranium(VI) on hematite in absence and presence of organic ligands a widespread array of opportunities exists. In general, sorption starts at pH 3–4 and reaches its maximum in the near neutral pH range (pH 6–7). The presence of organic ligands leads to a shift of the sorption edge to higher pH. The following sequence of the pH where 50 % sorption is reached were found: without ligand  $\sim$  protocatechuic acid < acetic acid < succinic acid < tartaric acid. Moreover, it can be stated that the complexes near to the sorption edge are monomeric and merge into oligomeric uranium(VI) complexes in the near neutral pH range.

In the absence of organic ligands a monomeric edge-sharing complex (ES monomer) is formed at low pH which is characterized by an U-Fe distance of  $\sim 3.45 \text{ \AA}$  and an  $\text{O}_{\text{eq}}$  distance of  $\sim 2.40 \text{ \AA}$ . In the near neutral pH range an oligomeric edge-sharing complex (ES trimer) is formed with  $r(\text{U-U}) = 3.82\text{--}3.88 \text{ \AA}$  and  $r(\text{U-O}_{\text{eq}}) = 2.33\text{--}2.37 \text{ \AA}$ . It is possible that in the intermediate pH range a small fraction of single or double corner-sharing (SCS or DCS) complexes occur. The SCS monomer is characterized by  $r(\text{U-Fe}) \sim 3.70\text{--}3.75 \text{ \AA}$  and  $r(\text{U-O}_{\text{eq}}) \sim 2.40 \text{ \AA}$ . The presence of acetic has only small effects on the structural parameters.

In presence of succinic and tartaric acid and at low pH the sorption complexes are of the type hematite-ligand-uranium, thus no uranium-iron interaction can be found and the  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$  is very small in contrast to all the other investigated sorption complexes. In the neutral pH range trimeric sorption complexes are formed again. In case of tartaric acid it is conceivable that the trimeric complex known from the aqueous U-tar system is sorbed to the hematite surface.

In contrast, the presence of protocatechuic acid results in the formation of a mixture of ES and DCS monomeric complexes at low pH. With ongoing increase of pH the fraction of the DCS monomer rises. This DCS complex shows a strong uranium-iron interaction at  $r(\text{U-Fe}) = 4,19 \text{ \AA}$ . A formation of oligomeric complexes at neutral pH does not appear.

The results gained during all these investigations can help to better understand the interaction of uranium(VI) and carboxylic acids, and beyond that the sorption of uranium(VI) on hematite in the presence of carboxylic acids. Structures of the aqueous and sorption complexes are proposed. All these findings support the ongoing research on the transport behaviour of radioactive matter and may lead to more reliable risk assessment in connection with the permanent disposal of nuclear waste and the residues of uranium mining.

# 1 Einleitung

Seit vielen Jahren wird intensiv diskutiert, in welcher Art- und Weise der bisher angefallene und zukünftig anfallende radioaktive Abfall gelagert werden soll. Speziell in Deutschland hat die Debatte dabei nicht nur wissenschaftlichen, sondern auch politischen Charakter angenommen. Das Grundkonzept, welches derzeit feststeht, besteht in der Tiefenlagerung in geologischen Formationen. Zum Schutz der Umgebung wird ein Multibarrierensystem um den radioaktiven Abfall geschaffen, das einen Transport in die angrenzende Umwelt solange unterbinden soll, bis keine Gefahr mehr von diesen Abfällen ausgeht. Dies wird erst nach über 100.000 Jahren der Fall sein, wenn die Radiotoxizität des Abfalls auf die des natürlichen Urans zurückgegangen ist. Sollte es in dieser Zeit zu einem Durchbrechen der technischen und geologischen Barrieren kommen, so können Uran, seine diversen Spalt- und Zerfallsprodukte in die Umwelt freigesetzt werden. Aber nicht nur die Endlagerung des Abfalls ist von großer Bedeutung, sondern auch die Rückstände des Uranerzbergbaus. Gerade in einigen Regionen Sachsens und Thüringens wurde bis zur Wende intensiv Uranabbau betrieben. Dabei können Uran und auch weitere Schwermetalle aus den Abraumhalden durch Laugung mit Regenwasser oder in Form von Stäuben sowie aus den teilweise gefluteten Stollen und Schächten des Bergbaus in die Umwelt freigesetzt werden.

Grundlegende Frage der Forschung besteht an dieser Stelle darin, wie sich die freigesetzten Schwermetalle anschließend verteilen können. Ein wichtiger Prozess, der das Transportverhalten von Schwermetallen entscheidend beeinflusst, ist die Sorption am umgebenden Gestein. Von besonderer Relevanz ist hierbei die Sorption an Eisenoxiden, da diese ubiquitär in der Umwelt auftreten und durch die meist sehr großen spezifischen Oberflächen hervorragende Sorptionsmittel für viele Metallionen darstellen. Großen Einfluss auf die Sorption hat die Anwesenheit von organischen Komplexbildnern, da diese einerseits am Sorbens sorbieren können und andererseits in der Lage sind Komplexe mit den Schwermetallen auszubilden, wodurch deren Fähigkeit zur Sorption verändert werden kann. Das Verständnis der Struktur der dabei gebildeten Sorptionskomplexe ist eine grundlegende Voraussetzung, um die Oberflächenkomplexierung modellhaft beschreiben zu können, und schließlich das Transportverhalten vorhersagen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Strukturen wässriger Uran(VI)-Komplexe in Anwesenheit von Carbonsäuren sowie der Strukturen der Sorptionskomplexe von Uran(VI) an Hämatit in An- und Abwesenheit einfacher Carbonsäuren.

Die Strukturen der gebildeten binären (wässrige Systeme) und vor allem ternären (Sorptionssysteme) Komplexe sind dabei bisher nur unzureichend aufgeklärt worden. Weiterhin bestehen innerhalb der bisher untersuchten Systeme Widersprüche in der Literatur. Selbst in dem

einfachen binären System aus Uran(VI) und Essigsäure besteht trotz zahlreicher Untersuchungen und einer Vielzahl angewandter Methoden immer noch Aufklärungsbedarf. Ein Hauptproblem sollte dabei darin begründet sein, dass die einzelnen Uran(VI)-Komplexe oft nicht isoliert, sondern als Mischungen mit weiteren Komplexen vorliegen, und somit auch nur Mischungen dieser Komplexe spektroskopisch untersucht werden können. Zur Lösung dieses Problems wird in dieser Arbeit Faktorenanalyse angewendet, um die Spektren der einzelnen agierenden Komponenten zu extrahieren.

In Anbetracht der Komplexität ternärer Sorptionssysteme erscheint es darüber hinaus sinnvoll, zuerst die binären Systeme zu untersuchen und die Ergebnisse sowie Schlussfolgerungen, die sich aus diesen Untersuchungen ergeben, zu verwenden, um die bei den ternären Systemen erzielten Ergebnisse interpretieren zu können. Dabei nutzt man die Eigenschaft, dass sich sowohl die wässrigen Komplexe als auch die Sorptionskomplexe aus Strukturkomponenten zusammensetzen, und damit ihr spektroskopisches Signal sich ebenfalls aus der Summe der Signale der Strukturfragmente ergibt.

Zur Untersuchung der wässrigen Komplexe von Uran(VI) mit verschiedenen Carbonsäuren soll eine Vielzahl einfacher Carbonsäuren verwendet werden, wobei aus dem Zusammenhang von Struktur des Liganden und erhaltenen Spektren bzw. Strukturparametern Rückschlüsse erhalten werden sollen, um eine Beziehung zwischen Ligandstruktur und Struktur der Komplexe herzustellen. Dazu werden bei den organischen Liganden gezielt die Länge des organischen Rests und die Entfernung zweier Funktionalitäten voneinander variiert. Damit soll es möglich werden anhand der Struktur eines Liganden, die Struktur seiner Uran(VI)-Komplexe vorhersagen zu können. Letztlich soll dadurch auch ermöglicht werden, die Komplexbildung von höhermolekularen, organischen Verbindungen aufzuklären. Die hier untersuchten einfachen Liganden dienen dabei als Modellsubstanzen für die in den komplexeren Verbindungen auftretenden Funktionalitäten.

Das derzeit in der Literatur verfügbare Wissen über die Strukturen der Sorptionskomplexe von Uran(VI) in Gegenwart organischer Säuren ist bisher überaus lückenhaft. Bisher wurde lediglich die Sorption von Uran(VI) an Goethit in Gegenwart von Citronensäure auf die Strukturen der gebildeten Sorptionskomplex untersucht. Die Ursache für die bisher geringe Zahl an Publikationen besteht allerdings nicht darin, dass kein Interesse an den Ergebnissen bestünde, sondern darin, dass die Messergebnisse schwer zu interpretieren sind. Die Verknüpfung mit den binären Systemen, die Variation der betrachteten Liganden und der konsequente Einsatz von Faktorenanalyse sollen es ermöglichen, die Strukturen der Sorptionskomplexe aufzuklären.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Zu den Carbonsäuren

#### 2.1.1 Carbonsäuren in der Umwelt

Carbonsäuren kommen sehr häufig in der Natur vor. Den Ameisen bspw. dient die Ameisensäure als Abwehrstoff. In sehr vielen Früchten treten zahlreiche Fruchtsäuren, wie z. B. Äpfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure und Salicylsäure, auf. Außerdem kommen sie in Schweiß (z. B. Milchsäure) vor und tragen zur Bildung von Harzen, Ölen und Wachsen bei. Im Boden treten vorwiegend auch hochmolekulare Huminstoffe auf. Diese entstehen durch teilweisen Abbau von Resten abgestorbener Lebewesen. Stevenson (1994) unterscheidet Huminstoffe in wasserlösliche Fulvosäuren ( $< 3'000$  g/mol), alkalilösliche Huminsäuren ( $2'000$ – $300'000$  g/mol) und unlösliche Humine. Neben der Carboxygruppe weisen diese Stoffe noch weitere Funktionalitäten, wie z. B. Hydroxy-, Formyl- oder Aminogruppen, auf. Eine generelle Struktur für Huminstoffe existiert nicht.

Eine weitere Gruppe von phenolischen Makromolekülen stellen die Lignine dar. Diese werden von Pflanzen gebildet, um die Festigkeit zu erhöhen, und bewirken die Verholzung (Lignifizierung) von Pflanzen. Beim Abbau von Ligninen, wie er beispielsweise in aufgegebenen und gefluteten Bergwerken auftritt, können phenolische Carbonsäuren, wie z. B. Protocatechusäure, freigesetzt werden.

Strukturuntersuchungen mit Huminstoffen sind i. A. sehr schwer zu bewerkstelligen, da keine eindeutige Struktur dieser hochmolekularen Verbindungen existiert und sehr viele der auftretenden funktionellen Gruppen zu einer Komplexierung, beispielsweise von Uran, befähigt sind. Kommt es also zur Komplexbildung zwischen Huminstoffen und Uran(VI), so ist davon auszugehen, dass mehrere verschiedene Spezies gebildet werden. Um dieses Problem zu umgehen, werden kleinere Carbonsäuren eingesetzt, die die verschiedenen Funktionalitäten der Huminstoffe modellieren sollen.


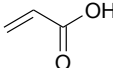

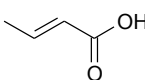
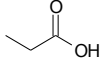
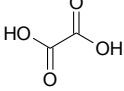
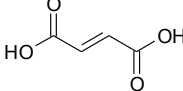
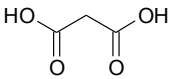
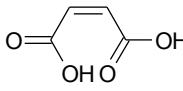
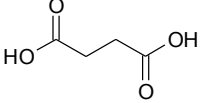
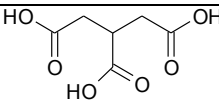
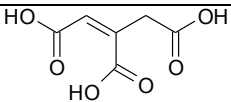
#### 2.1.2 Einteilung der aliphatischen Carbonsäuren

Vor einer systematischen Untersuchung der Komplexierung von Uran mit verschiedenen Carbonsäuren ist es zweckmäßig, diese anhand ihrer Strukturmerkmale in verschiedene Gruppen einzuteilen. Aus jeder Gruppe können dann repräsentative Carbonsäuren ausgewählt werden, um mit diesen Strukturuntersuchungen durchzuführen. Sofern die Strukturen der Komplexe mit den Vertretern der einzelnen Gruppen aufgeklärt werden können, wird es möglich sein, von der Art und Struktur des Liganden (der Carbonsäure) auf die Struktur des Komplexes schließen zu können.

In erster Linie wird nach der Anzahl an Carboxygruppen unterteilt. => Mono-, Di-, Tri- und Polycarbonsäuren

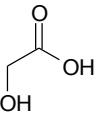
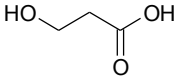
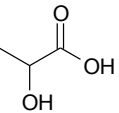
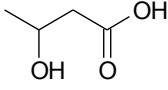
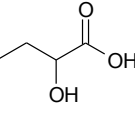
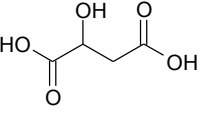
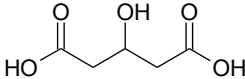
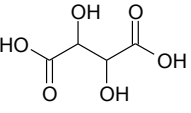
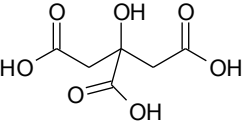
Ein weiteres Kriterium ist das Vorhandensein von Mehrfachbindungen. => gesättigte und ungesättigte aliphatische Carbonsäuren. Die Eingruppierung nach diesen benannten Kriterien wird in der folgenden Tabelle 2-1 vorgenommen. Dabei sind die untersuchten Liganden durch fette Schrift hervorgehoben.

Tabelle 2-1: Einteilung der gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren nach Anzahl der Carboxygruppen.

	gesättigt			
Mono-carbon-säuren	<b>Ameisensäure,</b>		Acrylsäure,	
	<b>Essigsäure,</b>		Crotonsäure	
	<b>Propionsäure</b>			
Di-carbon-säuren	<b>Oxalsäure,</b>		Fumarsäure,	
	<b>Malonsäure,</b>		<b>Maleinsäure</b>	
	<b>Bernsteinsäure</b>			
Tri-carbon-säuren	<b>Tricarballoyl-säure</b>		Aconitsäure	

Durch Einführung einer Hydroxygruppe wird die Gruppe der Hydroxycarbonsäuren erreicht. Von besonderer Wichtigkeit für die Komplexierung ist die relative Stellung der Hydroxygruppe zur Carboxygruppe. Ist die Hydroxygruppe am zur Carboxygruppe benachbarten Kohlenstoffatom gebunden, spricht man von  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, ist sie am darauffolgenden Kohlenstoffatom gebunden von  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren, etc. Demzufolge sollte hier die Eingruppierung nach der relativen Position der Hydroxygruppe zur nächsten Carboxylgruppe, bzw. wiederum nach Anzahl der Carboxylgruppen, vorgenommen werden:

Tabelle 2-2: Einteilung der Hydroxycarbonsäuren nach Anzahl der Carboxylgruppen und relativer Position der Hydroxygruppe.

		$\alpha$ -Hydroxy	$\beta$ -Hydroxy	
Mono-carbon-säuren	<b>Glycolsäure</b>		3-Hydroxy-propan-säure,	
	<b>Milchsäure</b>		<b>3-Hydroxy-buttersäure</b>	
	2-Hydroxybuttersäure			
Di-carbon-säuren	<b>Äpfelsäure,</b>		3-Hydroxy-glutarsäure	
	<b>Weinsäure,</b>			
Tri-carbon-säuren	<b>Citronensäure</b>		Keine wichtigen Vertreter	

## 2.2 Möglichkeiten der Koordinierung von Carboxygruppen an Uran(VI)

Entsprechend dem HSAB-Konzept eignen sich die harten Carboxylatbasen gut um Komplexierungsreaktionen mit Uran(VI) einzugehen. Dabei können Komplexe mit einer breit gefächerten Stöchiometrie entstehen [Szabó 2006, Berto 2012b]. Unter den monomeren Komplexen sind dies vorwiegend 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe, wobei jedoch auch 1:4-Komplexe beobachtet worden sind. Neben den Monomeren können sich auch eine Vielzahl an Oligomeren, im speziellen Dimere und Trimere bilden [Szabó 2006, Berto 2012b].

Bei den Monocarbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, etc., steht eine isolierte Carboxygruppe zur Komplexierung zur Verfügung. Dabei sind prinzipiell zwei Koordinierungen möglich:

- Eines der Sauerstoffatome koordiniert an Uran(VI), wobei man hier von monodentater Koordinierung spricht (Abb. 2-1).
- Beide Sauerstoffatome koordinieren an Uran(VI), wobei man von bidentater, bzw. genauer mononuklear bidentater Koordination spricht. Dabei kommt es zur Ausbildung eines viergliedrigen Ringes (Abb. 2-2).

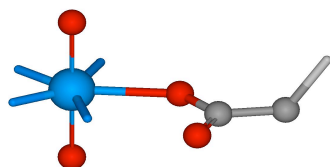


Abbildung 2-1: Monodentate Koordinierung einer Carboxygruppe an Uran(VI).

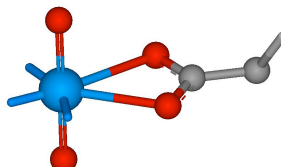


Abbildung 2-2: (Mononuklear bidentate bzw.) Bidentate Koordinierung einer Carboxygruppe an Uran(VI).

Bei den aliphatischen gesättigten Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure ( $\text{HOOC-COOH}$ ), Malonsäure ( $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ ) und Bernsteinsäure ( $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) und den aliphatischen ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Fumarsäure ( $\text{trans-HOOC-CH=CH-COOH}$ ) und Maleinsäure ( $\text{cis-HOOC-CH=CH-COOH}$ ), steht für die Komplexbildung noch eine zweite Carboxygruppe zur Verfügung. Abhängig von der Anzahl an Methylen- bzw. Methin-Gruppen zwischen den Carboxygruppen, sowie für ungesättigte Säuren auch deren relativer Konfiguration, ist eine weitere Form der Komplexbildung möglich:

- Je ein Sauerstoffatom von zwei verschiedenen Carboxygruppen einer Verbindung koordinieren an Uran(VI), wobei man hier von binuklear bidentater bzw. chelatbildender Komplexbildung spricht. Dabei entstehen mehrgliedrige ( $>4$  Atome) Chelatringe (Abb. 2-3).

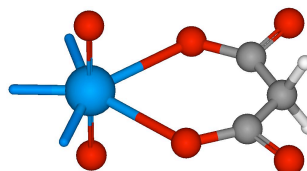


Abbildung 2-3: (Binuklear bidentate bzw.) chelatbildende Koordinierung einer Carbondisäure an Uran(VI).

Die erhöhte Stabilität dieser Chelatringe gegenüber einer monodentaten Anbindung ergibt sich aus einer geringeren Abnahme der Entropie während der Komplexbildung, da um zwei Komplexbildungsplätze abzudecken nur ein Ligand komplexieren muss und dabei zwei Wassermoleküle von ihren Koordinationsplätzen verdrängt werden. Gegenüber der mononuklear bidentaten Anbindung, sind die gebildeten größeren Ringe zumeist stabiler, da die Ringspannung deutlich geringer ist. Einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität dieser Ringe stellt auch die Wahrscheinlichkeit des Ringschlusses dar. Diese sinkt mit steigender Ringgröße und deshalb sinkt auch die Tendenz zur Ringbildung mit größerem Abstand der beiden Carboxygruppen beträchtlich. Allgemein gelten vor allem in der organischen Chemie lediglich 5- und 6-Ringe als stabil.

Bei den Hydroxycarbonsäuren, wie Glycolsäure ( $\text{CH}_2\text{OH-COOH}$ ), Milchsäure ( $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ ) und 3-Hydroxybuttersäure ( $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$ ), kann die Hydroxygruppe zur Komplexbildung zur Verfügung stehen. Dadurch ergibt sich eine vierte Option:

- Ein Sauerstoffatom der Carboxygruppe sowie das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe komplexieren das Uran unter Ausbildung eines Chelatringes. Exakt wird diese Koordinierungsmöglichkeit als binukle-erbidentat bezeichnet (Abb. 2-4).

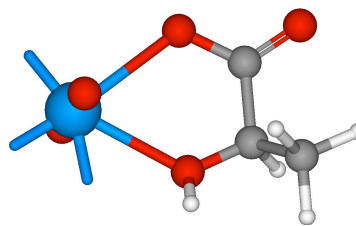


Abbildung 2-4: Chelatbildende Koordinierung einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure an Uran(VI).

Ähnlich wie bei den Dicarbonsäuren ergibt sich eine zusätzliche Stabilisierung durch den Chelat-Effekt. Demzufolge sind hier die ebenfalls zu 5- bzw. 6-Ringen führenden  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren an einzelnen Beispielen zu untersuchen.

Tricarbonsäuren, wie z. B. Tricarballoylsäure, führen im Allgemeinen nicht zu einer trinuklear tridentaten Komplexierung, da Uran(VI) durch die zwei Oxogruppen in axialer Position nur in einer Ebene (äquatorial) komplexiert werden kann, und die jeweils mittlere von drei Carboxygruppen aufgrund sterischer Effekte zu einer Vergrößerung von mindestens einem der entstehenden zwei Ringe führen würde.

Im Gegensatz dazu können Hydroxydicarbonsäuren theoretisch auch trinuklear tridentat koordinieren.

## 2.3 Differenzierung der Koordinierung von Carbonsäuren an Uran(VI) mithilfe spektroskopischer Methoden

Um nun die in dieser Arbeit angestrebten Untersuchungen zur Struktur durchzuführen, stellt sich zuerst die Frage, welche spektroskopischen Methoden geeignet sind, die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten zu unterscheiden.

Das Standardverfahren zur Aufklärung von Strukturen ist die Röntgenstrukturanalyse. Diese ist allerdings nur auf kristalline Substanzen anwendbar und scheitert somit in wässriger Lösung. Ferner sind die Strukturen der kristallinen Festkörper auch teilweise sehr unterschiedlich verglichen mit den wässrigen Komplexen. Analysiert man beispielsweise  $\text{UO}_2\text{suc} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ , so binden vier Succinatmoleküle an jede Uranyleinheit und vernetzen somit die Uranyleinheiten zu einem Kristall. Beim wässrigen 1:1-Komplex hingegen bindet nur ein Succinatmolekül an jeweils eine Uranyleinheit.

In wässriger Lösung ist hingegen die EXAFS-Spektroskopie die Methode der Wahl, um die gelösten Komplexe aufzuklären. Mithilfe von EXAFS kann man die mittleren Abstände benachbarter Atome zum Uran bestimmen und daraus Rückschlüsse auf die Struktur ziehen. Ein Nachteil von EXAFS besteht allerdings darin, dass vergleichbar hohe Konzentrationen des Absorberatoms (Uran) eingesetzt werden müssen, um Spektren hoher Qualität zu erhalten.

Eine der einfachsten spektroskopischen Methoden ist die UV/VIS-Spektroskopie. Probenpräparation und Messung sind hier binnen weniger Minuten möglich. Dadurch eignet sich die UV/VIS-Spektroskopie hervorragend, um anhand von pH-Titrationsen die Speziierung zu untersuchen. Direkte Rückschlüsse von den erhaltenen Spektren auf die Struktur sind hingegen nicht ohne Weiteres möglich.

Weiterhin kann auch die Laserfluoreszenzspektroskopie zur Untersuchung der Speziierung eingesetzt werden. Allerdings ist die Laserfluoreszenzspektroskopie eher für hochverdünnte Systeme geeignet.

Bei der NMR-Spektroskopie wird im Gegensatz zu den bisher erwähnten spektroskopischen Methoden nicht das Uran angeregt, sondern der organische Ligand. Dabei ist es gegebenenfalls nötig einzelne Atome durch andere Isotope, z. B.  $^{17}\text{O}$  statt  $^{16}\text{O}$ , zu ersetzen. In der Literatur wurden bislang  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR eingesetzt um die Struktur von Uran(VI)-Komplexen aufzuklären. Der Messaufwand ist jedoch hier besonders hoch, wodurch es besser ist, eine einfachere Methode mit EXAFS zu kombinieren, um die geplanten Strukturuntersuchungen durchzuführen.

Mithilfe der IR-Spektroskopie werden einzelne Molekülgruppen zu Schwingungen angeregt. Dabei kann man nicht nur Schwingungen der Uranyleinheit, sondern auch der Carboxygruppe des Liganden beobachten. Damit eignet sich die IR-Spektroskopie besonders zur Strukturaufklärung.

In dieser Arbeit werden UV/VIS-, EXAFS- und IR-Spektroskopie eingesetzt. Die eingesetzten spektroskopischen Methoden können alle in einem Konzentrationsbereich von 10–50 mM U(VI) eingesetzt werden. UV/VIS soll hauptsächlich die Speziierung der Systeme aufklären und es somit ermöglichen, optimale Bedingungen (pH, Konzentrationsverhältnisse, etc.) zum Einsatz der anderen spektroskopischen Methoden zu ermitteln. Die IR-Spektroskopie soll den Koordinationsmodus der Carboxygruppe bestimmen und die Speziierung anhand der Schwingung der Uranyleinheit überprüfen. EXAFS liefert zusätzlich noch die interatomaren Abstände und ermöglicht somit eine exakte Charakterisierung der Koordination und Aufklärung der Struktur der wässrigen Komplexe.

Im Folgenden werden die verwendeten spektroskopischen Methoden anhand ihres Messprinzips, ihrer Funktionsweise und damit verbunden den Eigenschaften, die man sich für Strukturuntersuchungen im Speziellen an Uran zu Nutze machen kann, und schließlich ihres Aufbaus, erläutert.

### 2.3.1 UV/VIS-Spektroskopie

#### 2.3.1.1 Messprinzip und theoretische Grundlagen der UV/VIS-Spektroskopie

Bei der UV/VIS-Spektroskopie werden die Valenzelektronen angeregt. Dabei wird beispielsweise das energetisch höchstliegende Elektron aus dem höchstem besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) angeregt. Neben diesem

Übergang kann auch direkt in höher gelegene Orbitale angeregt werden. Jedes Energieniveau ist dabei in einzelnen Schwingungsniveaus unterteilt. Das UV/VIS-Spektrum von Uranylverbindungen wird dabei größtenteils durch die Übergänge der Dioxouranyleinheit selbst bestimmt. Die Intensitäten und Lagen der elektronischen Übergänge werden dabei in erster Instanz durch die Geometrie der äquatorialen Schale des Uranyliums bestimmt- und nicht durch die chemische Natur des Liganden [Görller-Walrand 1972].

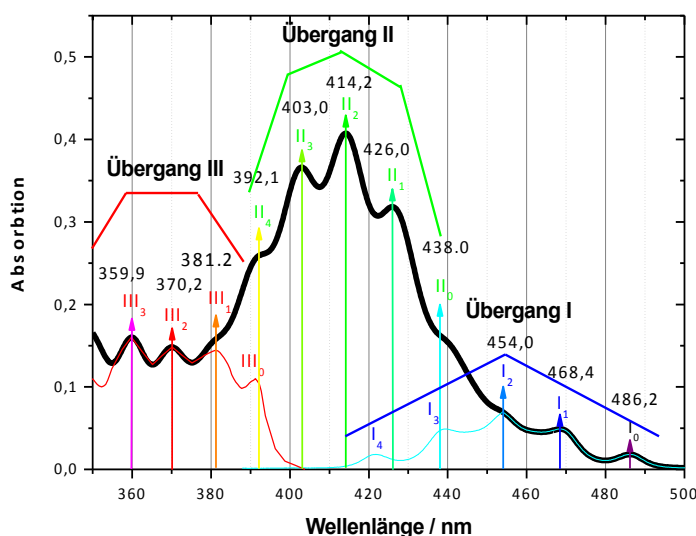


Abbildung 2-5: UV/VIS-Spektrum des Pentaquaauranyliums.

Tabelle 2-3: Bandenlagen des Uranyliums.

Lage [nm]	Übergang	Differenz [nm]
359,9	III <sub>3</sub>	10,3
370,2	III <sub>2</sub>	11,0
381,2	III <sub>1</sub>	10,9
392,1	II <sub>4</sub> +III <sub>0</sub>	10,9
403,0	II <sub>3</sub>	11,2
414,2	II <sub>2</sub>	11,8
426,0	II <sub>1</sub>	12,0
438,0	II <sub>0</sub> +I <sub>3</sub>	16,0
454,0	I <sub>2</sub>	14,4
468,4	I <sub>1</sub>	17,8
486,2	I <sub>0</sub>	-

Nach De Jaegere et al. (1969) sind beim Uranyl drei Übergänge zu beobachten. Die Abstände der beobachteten Schwingungsniveaus dieser Übergänge sind dabei etwa gleich groß und die Intensität ist symmetrisch verteilt (Abb. 2-5 und Tab. 2-3).

Vom Messprinzip ausgehend ist die UV/VIS-Spektroskopie nicht geeignet, um Strukturuntersuchungen durchzuführen. Da jedoch im Falle des Uranyliums die Geometrie der äquatorialen Schale starken Einfluss auf Intensität und Bandenlage hat, enthalten die UV/VIS-Spektren auch gut auswertbare strukturelle Informationen. Zudem weist das Uranylion mehrere Übergänge auf, wodurch in den Spektren nicht nur eine Verschiebung des Maximums erkennbar ist. Auch sollte beachtet werden, dass der Aufwand einer UV/VIS-Messung deutlich geringer als bei IR- und EXAFS-Spektroskopie ausfällt. Dies ist einer der Gründe, warum die UV/VIS-Spektroskopie in dieser Arbeit so umfangreich eingesetzt wird. Zudem kann man aus den UV/VIS-Spektren die Speziierung ermitteln, oder nach Faktorenanalyse (FA) zumindest herausfinden unter welchen Bedingungen (Konzentrationsverhältnis und pH) eine Einzelkomponente maximalen Anteil aufweist. So können folglich die Bedingungen ermittelt werden, unter denen dann EXAFS-Spektren aufgenommen werden sollen.

### 2.3.1.2 Aufbau des Messsystems

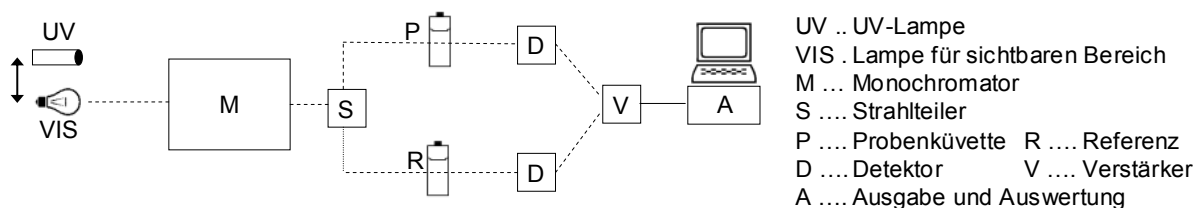


Abbildung 2-6: Aufbau eines Zweistrahlphotometers.

Abbildung 2-6 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Zweistrahlphotometers zur UV/VIS-Messung. Üblicherweise werden dabei zwei verschiedene Lichtquellen eingesetzt. Eine normale Halogenlampe dient zur Abdeckung des sichtbaren Bereichs und eine UV-Lampe zur Abdeckung des UV-Bereichs. Eine Umschaltung erfolgt bei dem für diese Arbeit benutzten Gerät (Varian Cary 5g) bei 350 nm. Die Messung beginnt immer mit der längsten Wellenlänge (niedrigsten Energie), da eventuell durch die Strahlung der Analyt zur Emission angeregt werden könnte oder ungewünschte Nebenreaktionen eintreten könnten. Der Monochromator verringert schrittweise die Wellenlänge. Registriert wird das Verhältnis der Intensität des eingehenden Lichts zum ausfallenden Licht. Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2-7)$$

Mit  $A$  ... Absorption bzw. Extinktion  $E$   
 $I_0$  ... Intensität des eingehenden Lichtstrahls  
 $I$  ... Intensität des ausfallenden Lichtstrahls  
 $\varepsilon$  ... dekadischer Absorptionskoeffizient  
 $c$  ... Konzentration der untersuchten Verbindung  
 $d$  ... Schichtdicke der Probenküvette

Nach Verstärkung des Signals kann dieses rechnergestützt ausgewertet werden. Die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge ist dabei abhängig von einem stoff- und wellenlängenspezifischem Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$ , der Konzentration des Analyten  $c$  und der vom Strahl überstrichenen Pfadlänge  $d$ .

## 2.3.2 ATR-Infrarotspektroskopie

### 2.3.2.1 Messprinzip

Durch Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich werden Moleküle und Molekülgruppen in Schwingungen und oder Rotationen versetzt. Dabei können nur solche Moleküle mit IR-Strahlung in Wechselwirkung treten, bei denen durch die Absorption der Strahlung und die angeregte Schwingung eine Änderung des Dipolmoments zu beobachten ist. Es können dabei Moleküle angeregt werden, die im Grundzustand ein Dipolmoment aufweisen (z. B. HCl), aber auch solche, bei denen durch antisymmetrische Verlagerung der Ladungs-



schwerpunkte ein Dipolmoment induziert wird (z. B.  $\text{CO}_2$ ). Symmetrische Moleküle aus gleichen Atomen, wie z. B.  $\text{H}_2$ , weisen keine IR-aktiven Schwingungen auf.

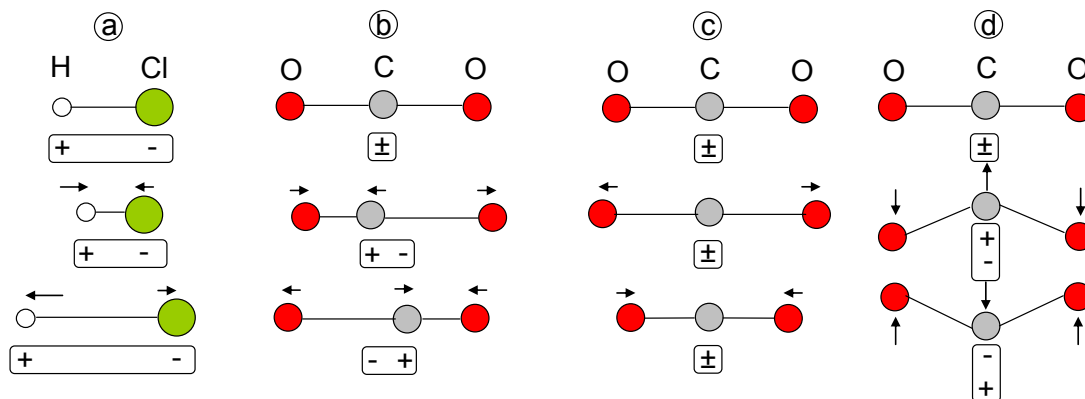


Abbildung 2-7: Grenzzustände (mittlere Struktur (oben), maximale Auslenkungen (mitte + unten)) der Valenzschwingung von HCl (a), der antisymmetrischen (b) und symmetrischen (c) Valenzschwingung von  $\text{CO}_2$  sowie der Deformationsschwingung von  $\text{CO}_2$  und das dazugehörige Dipolmoment der Grenzzustände [nach Günzler 2003].

- Chlorwasserstoff: Dipolmoment ändert sich.
- Kohlendioxid, antisymmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}$ : Durch die Schwingung aus dem dipolfreien Grundzustand entfernen sich die Ladungsschwerpunkte voneinander und ein Dipolmoment wird induziert.
- Kohlendioxid, symmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{s}}$ : Trotz der Schwingung aus dem dipolfreien Grundzustand fallen die Ladungsschwerpunkte in jeder Phase zusammen. Es tritt keine Änderung des Dipolmoments auf.  $\rightarrow$  IR-inaktiv
- Kohlendioxid, Deformationsschwingung  $\delta$ : Dipolmoment wird induziert durch Verschiebung der Ladungsschwerpunkte orthogonal zur Bindung.

Diese einfachen Schwingungsformen kann man prinzipiell auch auf Molekülgruppen übertragen. Das linear aufgebaute  $\text{CO}_2$ -Molekül ist dabei gut auf die Uranyleinheit,  $\text{UO}_2^{2+}$ , übertragbar. IR-aktiv sind also die antisymmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  und die Deformationsschwingung  $\delta(\text{UO}_2^{2+})$ . Die symmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$  ist hingegen IR-inaktiv.  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  liegt typischer Weise laut Literatur bei  $920\text{--}960\text{ cm}^{-1}$  [Kakihana 1987, Quilès 1998]. Die Deformationsschwingung wird hingegen bei deutlich niedrigerer Wellenzahl erwartet:  $250\text{--}270\text{ cm}^{-1}$  [Gal 1992].

### 2.3.2.2 Aufbau und Messung

#### ATR-Kristall:

Herzstück der ATR-IR-Spektroskopie ist der ATR-Kristall, innerhalb dem der eingehende IR-Strahl durch Totalreflexion weitergeleitet wird. Die folgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang der Totalreflexion.

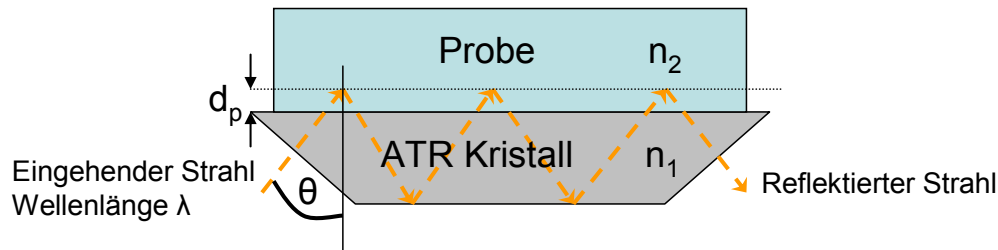


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der inneren Totalreflexion an einem ATR-Kristall und Einführung der wichtigsten Parameter:  $n_1$  ist der Brechungsindex des ATR-Kristalls,  $n_2$  ist der Brechungsindex der Probe mit  $n_2 < n_1$ ,  $\theta$  ist der Einfallswinkel und  $d_p$  die Eindringtiefe.

Zuerst wird der eingehende Strahl in den IR-Kristall geleitet. Am Übergang zwischen dem optisch dichten Medium (ATR-Kristall) zum optisch dünnen Medium (wässrige Lösung) kommt es zur Totalreflexion, da der Einfallswinkel  $\theta$  entsprechend folgender Gleichung ausgewählt wurde:

$$\theta > \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (2-1)$$

An der reflektierenden Oberfläche bildet sich dabei ein sogenanntes evaneszentes Feld aus. Die Amplitude des eingehenden Strahles fällt dabei an der Grenzfläche nicht schlagartig auf 0 ab, sondern nimmt exponentiell ab. Um eine hohe Intensität der spektralen Banden zu erhalten, wird der Strahl im internen Reflexionselement (bzw. dem ATR-Kristall) meist mehrfach zur Grenzfläche zurückreflektiert (siehe Abb. 2-8). An jedem Reflexionspunkt wird der eingehende Lichtstrahl abgeschwächt, und ein Absorptionsspektrum kann berechnet werden.

### Strahlengang:

Die folgende Abbildung zeigt den Strahlengang in einem typischen FTIR-Spektrometer. Dabei durchquert die Strahlung ein Michelson-Interferometer.

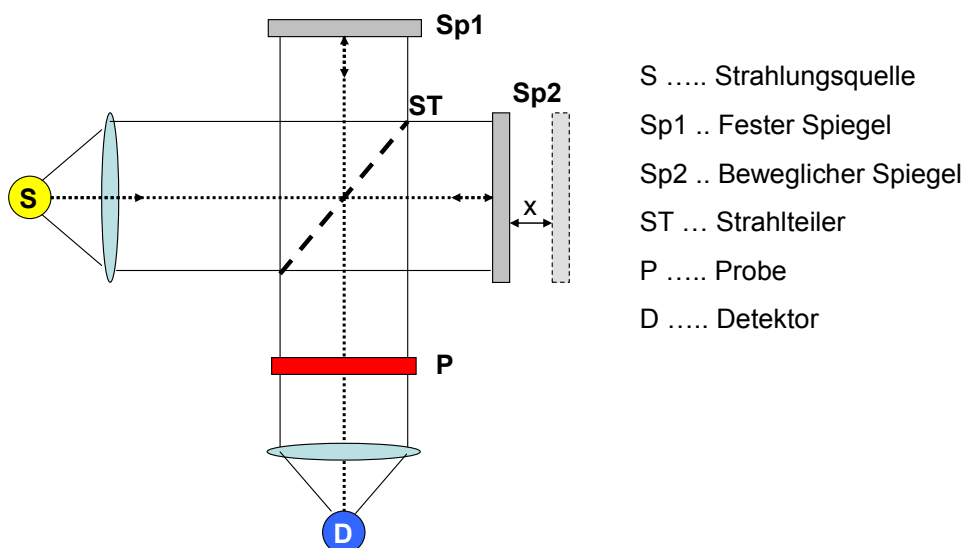


Abbildung 2-9: Aufbau eines FTIR-Spektrometers mit Michelson-Interferometer.

Eine breitbandige Strahlungsquelle (S) wird zur Erzeugung der IR-Strahlung genutzt. Das eingestrahlte Licht trifft auf einen Strahlteiler (ST) und wird dort idealerweise in zwei gleich große Lichtanteile separiert. Der erste Teil wird reflektiert und trifft nach einer Länge L auf einen festen Spiegel (Sp1) und wird zum Strahlteiler reflektiert. Der zweite Teil der Strahlung passiert den Strahlteiler und trifft nach einer Länge L+x auf einen beweglichen Spiegel (Sp2), an dem es ebenfalls zum Strahlteiler reflektiert wird.

Je nach Position des frei beweglichen Spiegels (Sp2) kommt es zwischen diesen beiden Strahlanteilen zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz. Dadurch wird eine spezielle Wellenlänge verstärkt und die anderen Wellenlängen abgeschwächt.

Anschließend trifft die durch das Michelson-Interferometer modulierte Strahlung auf die Probe (P) und wird dort der Art der Probe entsprechend absorbiert. Schließlich wird die Strahlung am Detektor (D) detektiert.

Das dabei erhaltene Spektrum nennt sich Interferogramm und bildet die Intensität der IR-Strahlung in Abhängigkeit von der Auslenkung des Spiegels (x) ab. Durch Fourier-Transformation erhält man das Einkanalspektrum indem nun die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl dargestellt wird. Dieses Einkanalspektrum wird dann durch ein Spektrum geteilt, das ohne Probe aufgenommen wurde, wodurch ein Spektrum erhalten wird, welches analog zu einem konventionell dispersiv gemessenen Spektrum ist [Günzler 2003].

### 2.3.2.3 IR-Spektroskopie der Komplexierung von Uran(VI) mit carboxylichen Liganden

Die Komplexierung von Uran mit Carbonsäuren kann üblicherweise in zwei Bereichen verfolgt werden. Dabei hat zunehmende Komplexierung erstens einen großen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit, kurz  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ . Mit zunehmender Komplexierung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit bzw. mit zunehmendem Austausch der Wassermoleküle durch elektronegative Liganden tritt dabei eine Rotverschiebung auf. Dieser Effekt kann durch eine Schwächung der axialen U-O Bindung in Gegenwart elektronegativer Liganden erklärt werden, die mit einer Verlängerung der  $\text{U-O}_{\text{ax}}$  Bindung einhergeht [Tsushima 2011]. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Darstellung von mittels DFT berechneter gegen experimentell beobachtete Wellenzahlen eine lineare Funktion ergibt. Weicht ein DFT berechneter Wert stark von dieser Linearität ab, so ist davon auszugehen, dass die zu Grunde gelegte Struktur einen falschen Bindungszustand oder eine falsche Koordinationszahl aufweist. Es ist somit indirekt mit Hilfe von DFT-Rechnungen möglich Rückschlüsse von der Lage und Intensität der Bande von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  auf die Art der Koordinierung der Carboxygruppe zu ziehen.

Tabelle 2-4: Wellenzahlen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) typischer, IR-aktiver Molekülschwingungen verschiedener Carbonsäuren.

Säure	$\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$	$\Delta$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta$
Ameisensäure	1720	1211	509	1579	1351	228
Essigsäure	1711	1278	433	1552	1415	137
Tricarballylsäure	1718	1283	435	1563	1401	162
$\alpha$ HIBS	1721	1283	438	1568	1410	158
Bernsteinsäure	1718	1240	478	1555	1402	153
Maleinsäure	1708	1239	469	1567	1363	204
Oxalsäure	1725	1240	485	1570	1307	263
Weinsäure	1732	1269	463	1589	1361	228

Des Weiteren ändert sich auch die Schwingungsfrequenz der antisymmetrischen sowie symmetrischen Valenzschwingung der  $\text{COO}^-$ -Einheit, kurz  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  bzw.  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . Im Zuge der Deprotonierung einer Carbonsäure kann allgemein Folgendes (siehe Tab. 2-4) beobachtet werden:

- 1) Die antisymmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{C=OOH})$  bei  $1700\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  verschwindet.
- 2) Die symmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$  der C-O Einfachbindung bei  $1210\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$  verschwindet.
- 3) Die hauptsächlich der C-OH Deformationsschwingung zuordenbare Bande bei ca.  $1400\text{ cm}^{-1}$  verschwindet.
- 4) Die symmetrische ( $1350\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ ) und antisymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe ( $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ ) nehmen zu.

Ursache für (1) und (2) besteht darin, dass die deprotonierte Carboxylatgruppe durch Mesomerie stabilisiert wird, und daher die Unterschiede zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppe verschwinden. Statt dieser beiden Banden, die durch die unterschiedlichen Eigenschaften der C=O-Doppel- bzw. C-O-Einfachbindung verursacht werden, entstehen zusätzlich die symmetrische und die antisymmetrische Schwingung der Carboxylatgruppe (4).

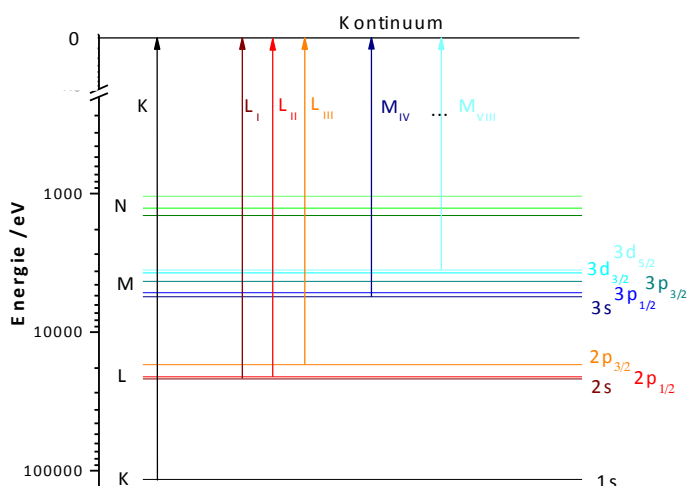
Im Falle bidentater Komplexierung von Uran(VI) mit einer Carbonsäure würde man daher erwarten, dass das Verhalten der Carboxylatgruppe ähnelt, da in beiden Fällen durch Mesomerie beide Sauerstoffatome äquivalent zueinander sind. Tritt monodentate Komplexierung auf, so müsste das Spektrum wiederum mehr der protonierten Säure ähneln.

Kakihana et al. (1987) konnten feststellen, dass sich bei bidentater Anbindung der Carboxylatgruppe die Aufspaltung von  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , kurz  $\Delta\nu$ , im Vergleich zum freien deprotonierten Liganden ( $\Delta\nu \sim 140\text{--}205\text{ cm}^{-1}$ ) bis auf  $\Delta\nu \sim 60\text{--}80\text{ cm}^{-1}$  verkürzt, bei monodentater Anbindung vergrößert sich  $\Delta\nu$  auf  $200\text{--}230\text{ cm}^{-1}$ . Die angegebenen Bereiche ergaben sich für eine begrenzte Auswahl einfacher Carbonsäuren und sollen jeweils nur die Tendenz verdeutlichen und keine festen Grenzwerte darstellen.

### 2.3.3 XAS-Spektroskopie

#### 2.3.3.1 Theorie der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei XAS trifft ein hochenergetischer, monochromatischer Röntgenstrahl auf die Probe. Dabei gilt allgemein: Je höher die Energie der Röntgenstrahlung, desto größer ist die Transparenz des Materials. Bei spezifischen, materialabhängigen Energien nimmt die Absorption jedoch schlagartig zu. Dabei wird durch Absorption der Energie ein kernnahes Elektron in einen unbesetzten Zustand oder bis ins Kontinuum angeregt, also so weit vom Kern entfernt, dass Elektron und Kern nicht länger miteinander wechselwirken. Die Mindestenergie, die benötigt wird, um ein Elektron ins Kontinuum zu befördern, nennt sich Kantenenergie (engl. threshold energy), die der Bindungsenergie des Elektrons entspricht. Abhängig von der Hauptquantenzahl der Schale, aus der das Elektron herausgeschlagen wird, spricht man von K-, L- und M-Kanten. An der K-Kante wird folglich ein 1s-Elektron angeregt. Für die weiteren Kanten ergibt sich eine feinere Unterteilung mithilfe römischer Zahlen. Bei Erreichen der  $L_I$ -Kante wird ein 2s-Elektron angeregt,  $L_{II}$  und  $L_{III}$  beziehen sich auf ein  $2p_\sigma$  und  $2p_\pi$ -Elektron. (Abb. 2-10)



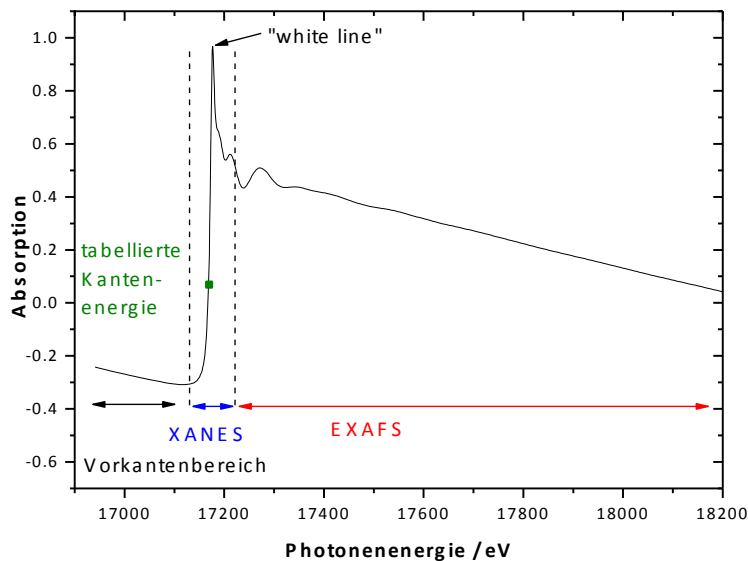


Abbildung 2-11: Aufgenommenes Röntgenabsorptionsspektrum von Uran(VI) bei pH 0.

Um die Absorptionskante befindet sich der XANES-Bereich (engl. X-ray absorption near edge structure: Röntgenabsorptionsnahkantenstruktur) (vgl. Abb. 2-11). In diesem Bereich hat das freigesetzte Photoelektron eine geringe kinetische Energie und wird dadurch von den Atomen in der Nachbarschaft stark gestreut. Bei diesen niedrigen kinetischen Energien treten deshalb vorwiegend Mehrfachstreuungen des Photoelektrons auf. Anhand der Position und Intensität der „white line“ kann der Oxidationszustand des Absorberatoms bestimmt werden. An den XANES-Bereich schließt sich der EXAFS-Bereich an, indem das freigesetzte Photoelektron eine höhere kinetische Energie aufweist und vorwiegend Einfachstreuungen das Signal beeinflussen. Mehrfachstreuungen werden bei EXAFS meist dann wichtig, wenn die beteiligten Atome nahezu kollinear angeordnet sind [Teo 1986]. Für Bindungswinkel kleiner  $150^\circ$  nimmt dieser Effekt sehr rasch ab [Teo 1986]. Das EXAFS-Spektrum liefert dabei wichtige Informationen zur näheren Umgebung des Absorberatoms, wie z. B. Atomart des Rückstreuers, Anzahl der Rückstreuer ( $N$ ), Bindungsabstand ( $r$ ) und Debye-Waller-Faktor ( $DW$ ).

### 2.3.3.2 Analyse von EXAFS-Spektren

Folgende Schritte zur Analyse der erhaltenen Spektren müssen durchgeführt werden:

- Energiekalibrierung, Totzeitkorrektur (Fluoreszenz)
- Mittelung mehrerer Spektren einer Probe
- Abzug des Vorkantenbereiches
- Überführung der Spektren vom Energieraum in den  $k$ -Raum und Extraktion des EXAFS-Spektrums mittels Splineinterpolation
- (oft  $k^3$ -Wichtung und) Fourier Transformation des Spektrums
- FA und/oder Fit der Schalen der Rückstreuatome („*shell-fitting*“) und/oder Anwendung inverser Methoden wie die Landweber-Iteration [Rossberg 2010]

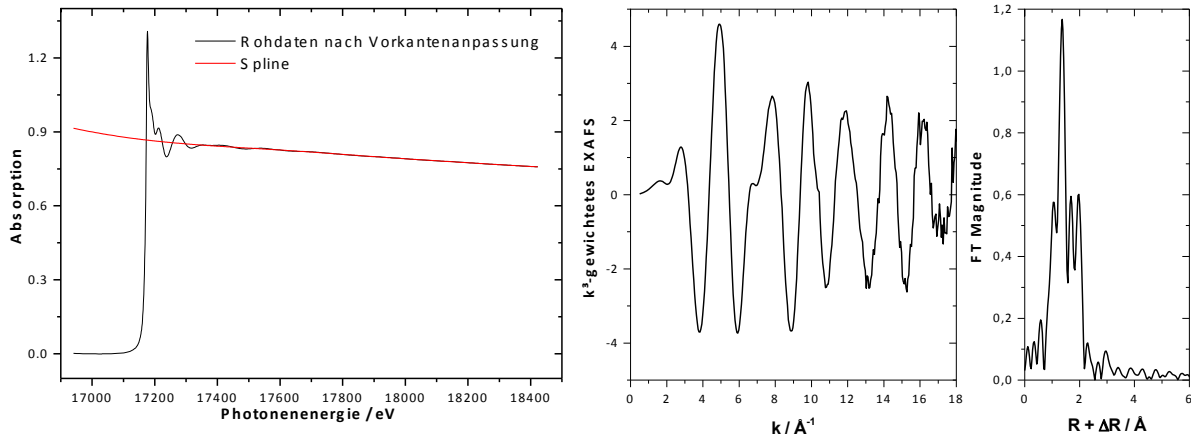


Abbildung 2-12: Aufgenommenes Röntgenabsorptionsspektrum nach Abzug des Vorkantenbereichs sowie die Spline (links), und  $k^3$ -gewichtetes EXAFS-Spektrum und die dazugehörige Fouriertransformierte (rechts).

Zur Energiekalibrierung wird im Falle von Uran eine Yttrium-Folie simultan gemessen und als Referenz genutzt. Der erste Wendepunkt des Absorptionsspektrums der Metallfolie ist als die Kantenenergie definiert (vgl. Abb. 2-11). Die Energieachse wird dann so verschoben, dass der erste Wendepunkt bei 17.038 eV (K-Kante von Y) liegt.

Anschließend werden die gemessenen und energiekalibrierten Spektren gemittelt. Der Vorkantenbereich wird mittels eines Polynoms angepasst und vom gesamten Spektrum abgezogen.

Um einen Bezug zwischen dem gemessenen Spektrum  $\mu(E)$  und Strukturparametern herzustellen ist eine Umwandlung in  $\chi(k)$  notwendig. Dazu wird zuerst die Energieachse mithilfe folgender Gleichung in den Wellenzahlvektor  $k$  umgerechnet:

$$k = \sqrt{\frac{2 \cdot m_e}{\hbar^2} \cdot (E - E_0)} = \sqrt{0,2625 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2} \cdot (E - E_0)} \quad (2-3)$$

Mit  $k$  ... Wellenzahl des Elektrons  
 $m_e$  ... Ruhemasse des Elektrons  
 $\hbar$  ... reduziertes Plancksches Wirkungsquantum  
 $E$  ... Energie des Synchrotronstrahls  
 $E_0$  ... Kantenenergie des Absorberatoms

Zur Extraktion des EXAFS wird der Nachkantenbereich mithilfe einer Spline interpoliert. Um eine gute Anpassung bei hohem  $k$  zu gewährleisten, werden die experimentellen Daten für das Interpolieren oft  $k^4$  gewichtet. Die Victoreen-Funktion,  $\mu_{vic} = C_{vic}\lambda^3 + D_{vic}\lambda^4$ , wird zur Normalisierung der Daten genutzt. Die Parameter der Victoreen-Funktion ( $C_{vic}$  und  $D_{vic}$ ) sind dabei für die betrachtete Kante und das betrachtete Element tabelliert und  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Synchrotronstrahls. Es gilt:

$$\chi(k) = \frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{spline}}}{\mu_{\text{vic}}} \quad (2-4)$$

Mit  $\chi(k)$  ... normierte Absorption des Röntgenabsorptionskoeffizienten  
 $\mu_{\text{exp}}$  ... experimentell bestimmter Röntgenabsorptionskoeffizient  
 $\mu_{\text{spline}}$  ... Spline

Zur Anpassung des EXAFS-Signals mit verschiedenen Rückstreuern wird die EXAFS-Gleichung verwendet. Hier dargestellt in vereinfachter Form:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j N_j \text{Amp}(k, r_j) e^{-2\sigma_j^2 \cdot k^2} \cdot \sin(2kr_j + \varphi_{\text{total}}(k, r_j)) \quad (2-5)$$

Mit  $S_0^2$  ... Amplitudenreduktionsfaktor  
 $N_j$  ... Anzahl der Rückstreuer vom Typ j  
 $r_j$  ... radialer Abstand des Rückstreuers vom Typ j  
 $\text{Amp}(k, r_j)$  ... Amplitudenfunktion des Rückstreuers j  
 $\sigma^2$  ... Debye-Waller Faktor (DW)  
 $\varphi_{\text{total}}(k, r_j)$  ... totale Phasenverschiebung

Amplitudenfunktion und Phasenverschiebung des Rückstreuers werden mithilfe von FEFF [Ankudinov 1998] berechnet. Anzahl der Rückstreuer (Koordinationszahl), DW-Faktor, radialer Abstand sowie Energieverschiebung der Absorptionskante werden mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus unter Nutzung des Programms EXAFSPAK [George 1995] gefittet, wobei auch Standardabweichungen der gefitteten Parameter berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Abstände und DWs entsprechend dieser Standardabweichungen genau angegeben. Unabhängig davon gelten folgende Genauigkeiten:

$$\begin{aligned} \Delta N &= 20 \% \\ \Delta r &= 0,02 \text{ \AA} \end{aligned} \quad [\text{Li 1995}]$$

Die mittels EXAFS-Messung erreichte radiale Auflösung,  $res$ , ergibt sich über folgende Gleichung aus dem k-Bereich:

$$res = \frac{\pi}{2 \cdot (k_{\text{max}} - k_{\text{min}})} \quad (2-6)$$



### 2.3.3.3 Aufbau des Messplatzes

Abbildung 2-13 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Messplatzes zur Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).

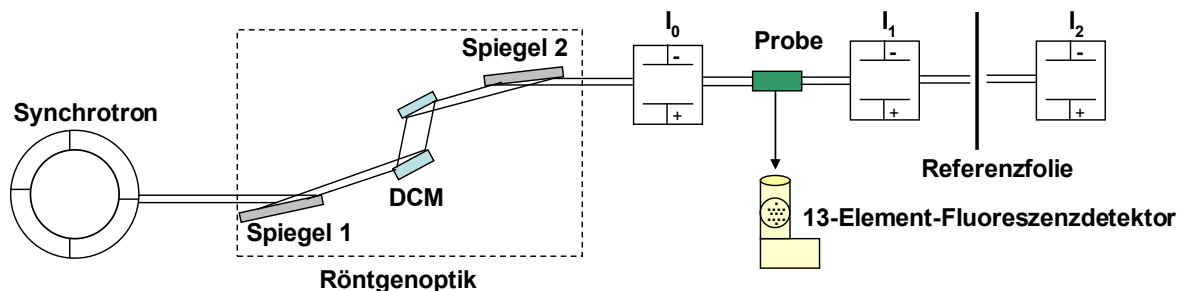


Abbildung 2-13: Prinzipieller Aufbau der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).

Synchrotron: Voraussetzung für XAS ist die Bereitstellung von hochenergetischer, „weißer“ Röntgenstrahlung. Dazu wird ein Synchrotron verwendet, das wie folgt funktioniert:

- Erzeugung freier Elektronen mittels einer Glühkathoden-Elektronenquelle
- Beschleunigung der Elektronen mittels eines Linearbeschleunigers (LINAC)
- Weitere Beschleunigung der Elektronen auf die Endgeschwindigkeit im Booster Synchrotron, i.e. ein Zirkularbeschleuniger
- Überführung der Elektronen in den Speicherring, in dem die Elektronen dann auf einer Kreisbahn mit bis zu mehreren 100 Metern Umfang gehalten werden
- Emission eines kontinuierlichen Spektrums von Röntgenstrahlung („weiße“ Röntgenstrahlung) bei jeder Korrektur der Ausbreitungsrichtung (Elektronen bewegen sich ohne äußere Einwirkung linear.)

Röntgenoptik: Die an ROBL [Matz 1999] verwendete Röntgenoptik besteht aufeinanderfolgend aus einem Spiegel, einem Doppelkristallmonochromator (DCM) und einem zweiten Spiegel. Über den beweglichen Kollimationsspiegel (Spiegel 1) wird die weiße Röntgenstrahlung auf einen Doppelkristallmonochromator (z. B. zwei Si (111) Kristalle) gelenkt. Die Röntgenstrahlung wird an der Kristalloberfläche reflektiert und dringt auch in den Kristall ein und wird dort an den Gitterebenen gebeugt. Abhängig vom Auftreffwinkel des Röntgenstrahls kommt es zur Interferenz der einzelnen reflektierten Strahlen. Nur die Strahlung der Energie, die der Bragg-Gleichung genügt, interferiert dabei konstruktiv. Der zweite Kristall, auf den monochromatische Röntgenstrahlung trifft, senkt zusätzlich den Streulichtanteil und erhöht die Energieauflösung. Über den folgenden Spiegel (Spiegel 2) wird die Strahlung fokussiert. Des Weiteren sind vor und nach der Röntgenoptik Spaltsysteme zur Einstellung von Breite und Höhe des Strahls installiert.

Ionisationskammer  $I_0$ : In einer gasbefüllten Ionisationskammer liegt zwischen zwei Elektroden eine Hochspannung an. Sobald Röntgenstrahlung in die Kammer eintritt, führt diese zur Ionisierung einzelner Gasmoleküle. Dadurch kann ein Strom zwischen den Elektroden ge-

messen werden. Somit wird mittels der Ionisationskammer die Intensität der Röntgenstrahlung detektiert.

Probe: Anschließend passiert der Röntgenstrahl die Probe. Die geometrische Stellung der Probe zum Strahl ist dabei größtenteils davon abhängig, ob die Transmission oder die Fluoreszenz der Probe detektiert werden soll. Die Probe kann dabei fest, flüssig oder sogar gasförmig sein.

Transmissionsmessung: Zur Messung der Transmission wird eine zweite Ionisationskammer benutzt. Die Transmission ergibt sich dann aus:

$$\mu \cdot x = \ln \frac{I_0}{I_1} \quad (2-2)$$

mit  $\mu$  ... Röntgenabsorptionskoeffizient  
 $x$  ... Dicke der Probe  
 $I_0$  ... Intensität des eingehenden Röntgenstrahls  
 $I_1$  ... Intensität des Röntgenstrahls nach der Probe

Die Transmission eignet sich besonders für Proben hoher Konzentration des Absorberatoms. Aufgrund der hohen Konzentration des Absorberatoms ist die Qualität der Transmissionspektren im Allgemeinen besser als bei Fluoreszenzmessung. Der zweiten Ionisationskammer werden zur Energiekalibrierung eine dünne Metallfolie sowie eine dritte Ionisationskammer nachgeschaltet. Das Material dieser Folie ist dabei entweder das untersuchte Element oder ein Element mit vergleichbarer energetischer Lage einer Absorptionskante.

Fluoreszenzmessung: Zur Messung der Fluoreszenz wird orthogonal zum Röntgenstrahl ein geeigneter Detektor (bei ROBL: 13-Element Ge-Detektor) aufgestellt. Die Messung der Fluoreszenz eignet sich im besonderen Maße für verdünnte Proben, da die Untergrundabsorption entfernt wird, welche durch andere Ursachen außer dem Absorberatom selbst verursacht wird. Dadurch verbessert sich die Messempfindlichkeit um mehrere Größenordnungen [Teo 1986].

Referenzfolie: Unabhängig von der Art der Messung befindet sich nach der zweiten Ionisationskammer eine Referenzfolie und eine dritte Ionisationskammer. Im Falle von Uran ( $L_{III} = 17.166$  eV) wird z. B. bei ROBL eine Yttriumfolie ( $K = 17.038$  eV) verwendet.

### 2.3.3.4 Anwendung der EXAFS-Spektroskopie

Mittels EXAFS-Spektroskopie können die Bindungsabstände der ersten, zweiten und sogar dritten Schale an Nachbaratomen zu einem Absorberatom ermittelt werden [Nitsche 1995].

Die Anforderungen an die zu untersuchende Probe sind abgesehen von der Konzentration sehr gering. Die zu messenden Proben können in allen drei Aggregatzuständen vorliegen. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie können mittels EXAFS auch amorphe Substanzen untersucht werden. Ein weiterer Vorteil von EXAFS besteht darin, dass weitgehend zerstörungsfrei gearbeitet wird. Außerdem ist EXAFS elementspezifisch. Durch den begrenzten Energiebereich, in dem gemessen wird, wird dabei meist nur genau ein Element angeregt.

Die Spektren liefern dann verschiedene strukturelle Informationen zur durchschnittlichen Umgebung der Atome von diesem Element. Daraus ergibt sich dann auch ein Problem falls das Element in der Probe in verschiedenen Spezies (in wässrigen Lösungen wären dies verschiedene Komplexe und bei Untersuchung fester Stoffe beispielsweise verschiedene Sorptionskomplexe oder verschiedene Mineralien) auftritt. Daher ist es von großer Bedeutung sicherzustellen, dass das zu untersuchende Element in genau einer Spezies vorliegt. Dies gelingt entweder durch geschickte Wahl der experimentellen Bedingungen, wie z. B. pH, Konzentration oder Temperatur, oder durch Isolierung der Einzelkomponenten mittels mathematischer Verfahren, wie z. B. Faktorenanalyse.

Sobald man das Spektrum einer einzelnen Spezies vorliegen hat, kann der *shell-fit* vorgenommen werden. Gleichartige Rückstreuer werden dabei in Form von Schalen zusammengefasst. Bei Uran(VI)-Verbindungen sind dies immer zuerst die axialen Sauerstoffatome in der ersten Schale und die äquatorialen Sauerstoffatome in der zweiten Schale. Je nach Probenbeschaffenheit treten weitere Schalen auf. Jede Schale ist gekennzeichnet durch die Art des Rückstreuers (Element), die Anzahl der Rückstreuer von diesem Typ (N), dem radialen Abstand (r) und dem Debye-Waller Faktor (DW). Der DW ist ein Maß für die Unordnung innerhalb einer Schale. Dabei setzt sich DW aus einem dynamischen und einem statischen Anteil zusammen. Die dynamische Unordnung ergibt sich aus der temperaturabhängigen Änderung der Bindungsabstände infolge von Schwingungen und der statische Anteil aus unterschiedlichen Bindungsabständen resultierend aus unterschiedlicher Koordination der Atome [Dalba 1997].

Da die Intensität des messbaren Signals stark vom Abstand der Schale abhängt, ist der maximale Abstand einer Schale begrenzt. Für leichte Rückstreuer sind Abstände  $>4 \text{ \AA}$  meist nicht mehr detektierbar und für schwere Rückstreuer beträgt diese Grenze  $\sim 5 \text{ \AA}$ . Leichte Rückstreuer bei höheren Abständen können detektierbar werden, wenn starke Mehrfachstreupfade auftreten. Mehrfachstreupfade erfahren eine deutliche Erhöhung ihrer Amplitude im EXAFS, sofern die beteiligten Atome nahezu kollinear angeordnet sind [Teo 1986]. Diesen Effekt bezeichnet man in der Fachliteratur als ‚focussing effect‘.

### **Uran(VI)-Komplexe mit organischen Liganden**

Für mit organischem Ligand komplexiertes Uran(VI) können im Allgemeinen die Abstände der axialen und äquatorialen Sauerstoffatome sowie der angebunden Kohlenstoffatome bestimmt werden. Ausgehend von dem bei niedrigem pH ( $\text{pH} < 3$ ) in wässriger Lösung und in

Abwesenheit von Komplexbildnern vorliegendem Pentaquakomplex ändern sich mit zunehmender Komplexierung durch Liganden die Abstände von  $O_{ax}$  und  $O_{eq}$ , und es können zusätzliche Rückstreuer wie Kohlenstoff oder Uran in Erscheinung treten. Anhand der Cambridge Structural Database [Allen 2002] kann für Feststoffkomplexe bzw. anhand einzelner EXAFS-Untersuchungen in aquatischen Systemen festgestellt werden, dass bidentate Koordinierung der Carboxygruppe zu einer Verlängerung des Abstandes der äquatorialen Sauerstoffatome auf  $\sim 2,47$  Å führt [Denecke 1998]. Der Kohlenstoff der Carboxygruppe hat bei bidentater Koordinierung einen Abstand von  $2,8\text{--}2,9$  Å. Durch die nahezu lineare Anordnung von Uran, dem Carboxy-Kohlenstoff und dem distalen Kohlenstoff werden die drei- ( $U-C-C_{dis}-U$ ) und vierbeinigen ( $U-C-C_{dis}-C-U$ ) Mehrfachstreupfade deutlich verstärkt. Denecke et al. (1998) konnten deshalb den Abstand des distalen Kohlenstoffs von Natriumtriacetatdioxouranat(VI) ( $Na[UO_2ac_3]$ ) mittels EXAFS als  $4,38$  Å, verglichen mit  $4,35$  Å aus Röntgenbeugungsversuchen, bestimmen.

Tabelle 2-5: Typische Abstände der Rückstreuer in Abhängigkeit von der Art der Komplexierung an Uran(VI).

Rückstreuer	Monodentat	Aquakomp.	Bidentat	Chelat
$O_{ax}$	$1,75^{*1,*2}$	$1,76^{*4,*5}$	$1,76^{*1}$	$1,77^{*3}; 1,78^{*6}; 1,76^{*7}$
$O_{eq}$	$2,28^{*1}; 2,37^{*2}$	$2,41^{*4,*5}$	$2,45^{*2}; 2,47^{*1}$	$2,36^{*3}; 2,38^{*6}; 2,37^{*7}$
C	$3,46^{*1,*2,*3}$	-	$2,8^{*2}; 2,85^{*1}$	$3,25^{*3}; 3,27^{*6}$ (5-Ring) $3,42^{*7}$ (6-Ring)
$C_{dis}^{*8}$	-	-	$4,38^{*1}; 4,33^{*2}$	-

<sup>\*1</sup> [Denecke 1998] | <sup>\*2</sup> [Howatson 1975] | <sup>\*3</sup> [Alcock 1973] | <sup>\*4</sup> [Hennig 2005] | <sup>\*5</sup> [Allen 1997] | <sup>\*6</sup> [Vallet 2003] |

<sup>\*7</sup> [Rojas 1979] | <sup>\*8</sup>  $C_{dis}$  umfasst SS  $C_{dis}$  sowie den drei- und vierbeinigen MS  $C_{dis}$ .

Im Falle monodentater Komplexierung beschränken sich die Angaben zu den Abständen der Rückstreuer größtenteils auf Feststoffe. So geben Denecke et al. (1998) den Abstand der äquatorialen Sauerstoffatome im monodentat koordinierenden Uranyl(VI)-benzoat(s) nach EXAFS-Messung mit  $2,29$  Å an, was in sehr guter Übereinstimmung mit XRD-Daten ( $2,28$  Å) ist. Nach Bombieri et al. (1979) beträgt der Abstand von Uran-Carboxylatsauerstoff in  $UO_2suc \cdot H_2O_{(s)}$   $\sim 2,38$  Å und der Abstand zu den angebundenen Wassermolekülen  $\sim 2,47$  Å. Jedes Succinatmolekül koordiniert dabei monodentat an vier verschiedene Uranatome. Eine gemischt bidentate und monodentate Anbindung fanden Howatson et al. (1975) für  $UO_2ac_2 \cdot 2H_2O_{(s)}$ . Jede Uranyleinheit ist dabei in äquatorialer Ebene einmal bidentat, zweimal monodentat, sowie von einem Wassermolekül umgeben. Die monodentaten Acetatgruppen vernetzen einzelne Uranyleinheiten zu Ketten. Durch Wasserstoffbrückenbindungen über das Kristallwasser entsteht der räumliche Festkörper. Die  $O_{eq}$ -Abstände betragen dabei  $2 \cdot 2,45$  Å (bidentat),  $2 \cdot 2,37$  Å (monodentat) und  $2,35$  Å (Wasser). Untersuchungen dieser Verbindung mittels EXAFS lieferten für  $O_{eq}$ :  $2,8 \cdot 2,36$  Å und  $1,8 \cdot 2,49$  Å [Jiang 2002]. Diese Ergebnisse können jedoch angezweifelt werden, da die Unterschiede der Abstände in etwa der radialen

Auflösung von EXAFS entsprechen, die Unterschiede der Abstände in der Kristallstruktur aber schon deutlich unterhalb der radialen Auflösung von EXAFS liegen.

In wässriger Lösung fanden Jiang et al. (2002) einen Abstand von  $\sim 2,35$  Å für monodentate Koordination von Essigsäure an Uran(VI). Jiang et al. (2002) untersuchten allerdings lediglich Mischungen der verschiedenen Komplexe im System Uran(VI)-Essigsäure, weshalb die reale Struktur der auftretenden Komplexe unsicher ist.

Das Signal des Kohlenstoffs von monodentat angebundenen Carboxylatgruppen dürfte mittels EXAFS kaum auswertbar sein, da dieser laut Kristallstruktur bei  $\sim 3,5$  Å liegt [Denecke 1998] und zudem durch thermisch bedingte Schwingungen stärker beeinflusst wird, als im Falle einer bidentaten Koordinierung, bei der die Bindung durch Ringbildung starrer ist.

Im Falle einer Komplexierung von Uran(VI) mit Oxalsäure konnte unter 5-Ringbildung ein  $O_{eq}$ -Abstand von  $2,38$  Å für den Komplex  $[UO_2ox_2]^{2-}_{(aq)}$  mittels EXAFS bestimmt werden [Vallet 2003]. Der Abstand des Kohlenstoffs betrug bei dieser Studie  $3,27$  Å. Außerdem gab der Mehrfachstreupfad U-C-O aufgrund der nahezu linearen Anordnung der drei beteiligten Atome ein auswertbares Signal bei einem Abstand von  $4,47$  Å. Die Kristallstruktur von  $(NH_4)_2[UO_2ox_2]_{(s)}$  ist durch zwei chelatierend an Uran gebundene Oxalatmoleküle sowie ein monodentat angebundenes charakterisiert. Je eines der chelatierenden Oxalatmoleküle ist zu einem zweiten Uran monodentat koordiniert [Alcock 1973]. Der  $O_{eq}$ -Abstand der chelatierenden Oxalatmoleküle liegt mit  $2,28$ – $2,40$  Å unterhalb des Abstandes für monodentat angebundene Sauerstoffatome ( $2,43$  Å). Der durchschnittliche  $O_{eq}$ -Abstand liegt bei  $2,37$  Å und ist somit vergleichbar mit dem des Dioxalatokomplexes in wässriger Lösung. Der Kohlenstoffabstand liegt zwischen  $3,22$ – $3,27$  Å für chelatierendes Oxalat und bei  $3,46$  Å für monodentates Oxalat.

Auch im Falle einer Komplexierung von Uran(VI) mit Malonsäure konnte eine deutliche Verkürzung des  $O_{eq}$ -Abstandes nachgewiesen werden. Der wässrige Komplex  $[UO_2mal_2]^{2-}_{(aq)}$  zeigte mittels EXAFS einen mittleren  $O_{eq}$ -Abstand von  $2,37$  Å. Dieser wurde durch Bildung eines 6-Ring Chelatkomplexes erklärt [Rao 2002]. Für Kohlenstoff konnte in der Studie von Rao et al. (2002) kein Abstand angegeben werden. Entweder ist der Kohlenstoffabstand deutlich größer als im Falle der Komplexierung mit Oxalsäure oder die Qualität der Spektren war unzureichend, um den Abstand des Kohlenstoffs mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die Kristallstruktur von  $(NH_4)_2[UO_2mal_2] \cdot H_2O_{(s)}$  zeigt ebenfalls die Bildung von 6-Ringchelaten, wobei jedes Uran von zwei Malonatmolekülen chelatbildend und von einem Malonatmolekül monodentat koordiniert wird [Rojas 1979]. Der Abstand zu den chelatierenden Kohlenstoffen beträgt  $3,40$ – $3,44$  Å und ist damit deutlich länger als im Falle des Dioxalatokomplexes.

## 2.4 Abschätzung des Koordinationsmodus anhand der Komplexbildungskonstanten

Miyake et al. (1967) konnten feststellen, dass sich die Komplexbildungskonstanten der 1:1-Komplexe linear zur Säurestärke verhalten.

$$\log K_{UO_2lig^+} = f(pK_{S,Hlig}) = a \cdot pK_{S,Hlig} + b \quad (2-8)$$

Dabei wurden drei Gruppen von Carboxylatliganden unterschieden:

### 1. Erfüllen der linearen Abhängigkeit

Bei diesen Liganden besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der Komplexbildungskonstanten des 1:1-Komplexes und der Protolysekonstante. Die Ligandionen besetzten dabei einen Platz in der Koordinationssphäre des Uranylions [Miyake 1967]. Allerdings sahen die Autoren nicht die Möglichkeit vor, dass das Carboxylation mit beiden Sauerstoffatomen an Uran(VI) koordinieren könnte. In Erweiterung der Ideen von Miyake et al. (1967) sollte dieses von Miyake als „normales Verhalten“ (engl. normal behaviour) bezeichnete Erfüllen der linearen Abhängigkeit sowohl eine monodentate als auch ein (mononuklear) bidentate Koordinierung zulassen. Dies wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch näher erläutert werden.

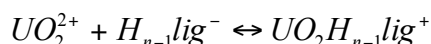
### 2. geringe Abweichung von der Linearität

Die zweite Gruppe zeigt eine geringe Abweichung von dieser Linearität. Alle Liganden dieser Gruppe haben in  $\alpha$ -Position zur primären koordinierenden Gruppe (Carboxygruppe) einen Substituenten mit O- oder N-Atom, der mindestens ein freies Elektronenpaar aufweist [Miyake 1967]. Zu dieser Gruppe zählen somit bspw.  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren und  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren. Diese Liganden sind dadurch in der Lage Chelatkomplexe zu bilden.

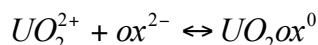
### 3. sehr große Abweichung von der Linearität

Die dritte Gruppe zeigt hingegen sehr große Abweichungen von der Linearität. Die Stabilität der Komplexe ist dabei um einige Größenordnungen stärker als bei den Komplexen mit „normalem Verhalten“. Diese Liganden bilden Chelatkomplexe unter Ausbildung von 5- bis 6-gliedrigen Ringen, da sie zwei Carboxygruppen tragen, die in passender Entfernung zueinander stehen [Miyake 1967].

In der Arbeit von Miyake et al. (1967) wurde allerdings nicht berücksichtigt, welche Reaktion zur Komplexbildung führt. Alle Reaktionen sollen hier folgenden Typs sein:



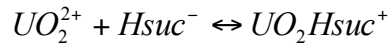
Für Oxalsäure gilt jedoch:



Für Oxal- wie auch Malonsäure muss also  $\log K_{UO_2lig}$  gegen  $(pK_{s1} + pK_{s2})$  aufgetragen werden, um in sinnvoller Weise vergleichbar zu sein, da die Komplexbildung mit dem zweifach

deprotonierten Ligandion erfolgt. Verallgemeinert man dies, so ist es besser  $\log K_{UO_2lig}$  gegen  $\sum pK_{S,i}$  darzustellen.

Im Falle der Bernsteinsäure sollte dann die Komplexbildung mit der einfach deprotonierten Bernsteinsäure erfolgen, wobei der Komplex  $UO_2Hsuc^+$  gebildet wird [Bismondo 1981].



Und nicht:

$$UO_2^{2+} + suc^{2-} \leftrightarrow UO_2suc^0$$

Unter Berücksichtigung dieser Betrachtungen erhält man den folgenden Plot:

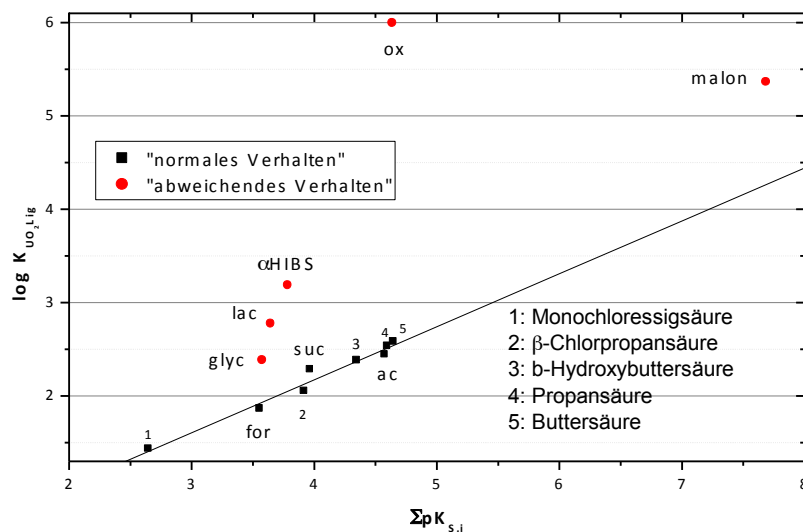


Abbildung 2-14: Darstellung von  $\log K_{UO_2lig}$  gegen  $\sum pK_S$ .

Demnach zeigen die einfachen Carbonsäuren, die Chlorcarbonsäuren und die  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren „normales Verhalten“. Die einzige koordinierende Gruppe ist die Carboxygruppe. Eine Unterscheidung zwischen monodentater und bidentater Koordinierung erfolgt allerdings nicht. Entweder treten beide Koordinationsmodi nebeneinander auf oder alle Liganden zeigen gleiche Koordination.

Leichte Abweichung von diesem „normalen Verhalten“ zeigen hingegen die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren. Die Erklärung dafür besteht darin, dass die Hydroxygruppe ebenfalls koordiniert und dadurch ein 5-Ringchelate entsteht.

Große Abweichungen treten bei den Dicarbonsäuren auf, bei denen die Carboxygruppen eine passende Entfernung zueinander haben. Es bilden sich 5- und 6-Ringchelate mit Oxalsäure und Malonsäure, während bei der Bernsteinsäure die Carboxygruppen zu weit voneinander entfernt sind und daher „normales Verhalten“ resultiert.

## 2.5 Faktorenanalyse

Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Arbeit besteht in der konsequenten Anwendung der Faktorenanalyse (FA) wie sie in der Literatur auf chemische Aspekte übertragen wird [Malinowski 1980] und auf die EXAFS-Spektroskopie angewendet wird [Rossberg 2003]. Gerade im Falle der EXAFS-Spektroskopie ist die Anwendung der FA unumgänglich, um konsistente Ergebnisse zu erhalten, da bei Komplexbildungsreaktionen oft nur Gemische verschiedener Komplexe hergestellt werden können. Wertet man nun eine solche Mischung, die beispielsweise zu 50 % aus Komplex I und zu 50 % aus Komplex II besteht, mittels EXAFS aus, so setzen sich auch die Strukturparameter in gleicher Weise zusammen. Die erhaltenen Strukturparameter sind somit sehr fragwürdig und es wird, falls sich beide Komplexe strukturell deutlich unterscheiden, z. B. beim Auftreten verschiedener oligomerer Spezies kaum möglich sein, Aussagen über die Struktur eines einzelnen Komplexes abzuleiten.

Mittels FA werden in dieser Arbeit gemessene Spektren  $d$  unter Variation eines physikochemischen Parameters, meist des pH-Wertes, analysiert. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich ein Spektrum  $d_k$  als Summe des Produktes aus linear voneinander unabhängigen Einzelkomponenten  $r_j$  und ihrer jeweiligen Konzentration  $c_{jk}$  ergibt. Es gilt also:

$$d_k = \sum_{j=1}^n r_j \cdot c_{jk} \text{ mit } k = 1, 2, \dots, c \text{ (Anzahl der Proben)} \quad (2-9)$$

Dabei sollte die Anzahl der Proben  $c$  stets größer als die Anzahl der Faktoren  $n$  sein.

Diese Gleichung lautet in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{D} = \mathbf{RC} \quad (2-10)$$

Die gemessenen Spektren  $d_k$  werden in der Datenmatrix  $\mathbf{D}$  zusammengefasst. Die Datenmatrix  $\mathbf{D}$  ist dabei eine  $r \times c$  Matrix mit  $c$  Spektren in den Spalten bei  $r$  Messpunkten. Die  $r \times n$  Matrix  $\mathbf{R}$  enthält in den Spalten die Spektren der  $n$  Faktoren bei den unterschiedlichen Messpunkten  $r$ . Die  $n \times c$  Matrix  $\mathbf{C}$  enthält die relativen Konzentrationen der Faktoren. Meist ist nur die Datenmatrix  $\mathbf{D}$  der experimentell gemessenen Spektren bekannt. Eine spezielle Lösung für die Datenmatrix  $\mathbf{D}$  liefert das Eigenwertproblem (Gl. 2-11):

$$\mathbf{Z}\mathbf{C}_{abs}' = \mathbf{\Lambda}\mathbf{C}_{abs}' \quad (2-11)$$

$\mathbf{Z}$  ist dabei die Kovarianzmatrix die sich aus  $\mathbf{Z} = \mathbf{D}^t\mathbf{D}$ , wobei das hochgestellte  $t$  für transponiert steht, ergibt. Somit ist  $\mathbf{Z}$  eine  $c \times c$  Matrix. Die Werte auf der Diagonalen der Diagonalmatrix  $\mathbf{\Lambda}$  sind die Eigenwerte  $\lambda$ . Die korrespondierenden Eigenvektoren sind die Zeilenvektoren der Matrix  $\mathbf{C}_{abs}$ . Das tiefgestellte  $abs$  steht für abstrakt bzw. nicht-physikalisch. Das bedeutet, dass die in der Matrix  $\mathbf{C}_{abs}$  enthaltenen Werte keine physikalische Bedeutung haben müssen.



Zur Lösung des erwähnten Eigenwertproblems stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung:

- Singulärwertzerlegung
- Nonlinear Iterative Partial Least Squares
- QR/QL – Algorithmus
- Successive average orthogonalization
- Schrittweise Zerlegung der Kovarianzmatrix

Die Matrix  $\mathbf{R}_{abs}$ , die eine abstrakte Darstellung der Einzelkomponenten beinhaltet, ergibt sich aus:

$$\mathbf{R}_{abs} = \mathbf{D}\mathbf{C}_{abs}' \quad (2-12)$$

Nach Umstellung entsprechend Gleichung (2-10) ergibt sich eine abstrakte Reproduktion der Datenmatrix mit der minimal notwendigen Anzahl von Komponenten  $n$ , die sich entsprechend den im Kapitel 6.2.2 dargelegten Richtlinien ergibt:

$$\mathbf{D} = \mathbf{R}_{abs} \mathbf{C}_{abs} \quad (2-13)$$

Mittels iterativem Target Test (ITT) [Brayden 1988; Rossberg 2003] und dem Einsatz von Konzentrationstestvektoren  $\mathbf{c}_{j,test}$  werden die realen Einzelkomponentenspektren  $\mathbf{R}_{real}$  und realen Konzentrationen  $\mathbf{C}_{real}$  berechnet. Die Konzentrationstestvektoren beinhalten dabei für jede Komponente  $j$  ein unvollständiges Konzentrationsprofil. In diesen  $\mathbf{c}_{j,test}$  werden unbekannte Werte auf Null gesetzt und bekannte Werte werden konstant gehalten. Die Festlegung der Konzentrationstestvektoren folgt den im Kapitel 6.2.2 dargelegten Richtlinien. Die Schleife, die während der Iteration durchlaufen wird, besteht aus folgenden zwei Gleichungen:

$$\mathbf{t}_j = \mathbf{c}_{j,test} \mathbf{C}_{abs}' \quad (2-14)$$

$$\hat{\mathbf{c}}_{j,test} = \mathbf{t}_j \mathbf{C}_{abs} \quad (2-15)$$

$\hat{\mathbf{c}}_{j,test}$  wird anschließend wieder als  $\mathbf{c}_{j,test}$  in Gleichung (2-14) eingesetzt. Die Iteration wird abgebrochen, sobald die Werte in  $\mathbf{c}_{j,test}$  zu  $\hat{\mathbf{c}}_{j,test}$  konvergieren und damit alle unbekannten Werte in  $\mathbf{c}_{j,test}$  berechnet wurden. Nach der ITT werden die realen Einzelkomponentenspektren entsprechend folgender Gleichung berechnet:

$$\mathbf{R}_{real} = \mathbf{R}_{abs} \mathbf{T}^{-1}, \quad (2-16)$$

Wobei  $\mathbf{T}$  eine Matrix ist, die die Transformationsvektoren  $\mathbf{t}_j$  kombiniert.

#### VARIMAX:

Die VARIMAX-Rotation [Kaiser 1958] bietet eine Möglichkeit, um die abstrakte Lösung der Datenmatrix in Gleichung (2-13) in eine interpretierbare Form umzuwandeln. Bei der VA-

RIMAX wird die Varianz  $V$  der quadrierten Faktorladungen  $\bar{c}_{jk}^2$  entsprechend Gleichung (2-17) maximiert [Malinowski 1980].

$$V = \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{c} \sum_{k=1}^c (\lambda_j \bar{c}_{jk}^2)^2 - \frac{1}{c^2} \left( \sum_{k=1}^c \lambda_j \bar{c}_{jk}^2 \right)^2 \right] \quad (2-17)$$

Dadurch erhält man für jede Komponente ein Faktorladungsprofil, welches qualitativ dem Konzentrationsprofil entspricht. Die VARIMAX kann somit genutzt werden, um die physikalisch relevanten Komponenten zu identifizieren, da nur diese ein sinnvolles Faktorladungsprofil aufweisen dürften. Bei der Anwendung auf EXAFS-Spektren hat sich die VARIMAX als günstig erwiesen [Rossberg 2002].

## 2.6 DFT-Rechnungen

Berechnungen unter Nutzung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) bieten die Möglichkeit zur quantenmechanischen Berechnung von chemischen Strukturen. Mittels DFT wird die Elektronendichte eines Vielelektronensystems im Grundzustand berechnet.

Die Vorgehensweise in der Quantenmechanik besteht grundlegend in der Lösung der Schrödingergleichung [Schrödinger 1926]. Das Problem hierbei ist jedoch, dass der Zeit- und Rechenaufwand stark mit der Anzahl an Atomen ansteigt, so dass Moleküle mit 100 oder mehr Atomen nicht mehr vollständig berechnet werden können. Die DFT bietet eine gangbare Alternative, die dann zwar weniger exakt, aber um einiges vielseitiger anwendbar ist [Capalle 2006]. Zentraler Punkt der DFT ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [Hohenberg 1964], welches besagt, dass die Elektronendichte im Grundzustand  $n_0(\vec{r})$  eindeutig zu den  $N$  Wellenfunktionen im Grundzustand  $\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)$  führt, wobei die Energie beim Erreichen der exakten Elektronendichte minimiert wird. Der nächste wichtige Schritt zur Vereinfachung ist die Anwendung der Kohn-Sham-Funktionen [Kohn 1965]. Diese beinhalten, dass die Elektronendichte des Vielteilchensystems gleich der Elektronendichte der nicht interagierenden Einteilchensysteme ist. Somit ergibt sich die Elektronendichte des Vielteilchensystems im Grundzustand aus der Summe der Quadrate aller  $N$  sogenannten Kohn-Sham-Orbitale, die die wahrscheinlichen Aufenthaltsorte der nicht-interagierenden Einzelelektronen widerspiegeln.

Zusammenfassend wird die Vielteilchen-Schrödingergleichung im ersten Schritt dadurch ersetzt, dass die Elektronendichte unter Minimierung der Energie gesucht wird (Hohenberg-Kohn-Theorem) und im zweiten Schritt wird diese Energieminimierung dadurch ersetzt, dass eine nicht-interagierende Schrödingergleichung gelöst werden muss [Capalle 2006].

Die Molekülstruktur ergibt sich aus der Elektronendichte, da deren Maxima die Position der Atomkerne angeben.

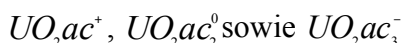
### 3 Untersuchung der Komplexierung von Uran(VI) mit einfachen organischen Liganden in wässriger Lösung

#### 3.1 Komplexierung von Uran(VI) mit Essigsäure

##### 3.1.1 Literatur

Das System Uran(VI)-Essigsäure (U-ac) wurde schon häufig in der Literatur untersucht. Die bei diesen Arbeiten erzielten Ergebnisse, speziell zu den Strukturen, sind aber mitunter inkonsistent.

Den ersten wesentlichen Beitrag lieferte Ahrland (1951). Durch potentiometrische Messungen konnten folgende Komplexe in diesem System gefunden werden:



Dieser Befund konnte in späteren Arbeiten von Starý (1960), Miyake et al. (1967), Portanova et al. (1974) und Jiang et al. (2002) bestätigt werden. Lediglich Banerjea et al. (1964) beschrieben noch das zusätzliche Auftreten der Spezies  $UO_2ac_4^{2-}$ . Dies konnte jedoch durch die vorher genannten Autoren nicht bestätigt werden. Ryan et al. (1967) hingegen wiesen in ihren Untersuchungen darauf hin, dass speziell in nichtaquatischen Lösungen oder bei extrem hoher Acetatkonzentration ( $>5$  M) auch der 1:4-Komplex  $UO_2ac_4^{2-}$  gebildet wird. Crea et al. (2003) fanden zusätzlich zu den 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexen den gemischten Hydroxokomplex  $UO_2ac_3(OH)^{2-}$ . Dieser ternäre Komplex erreicht nennenswerte Anteile aber erst bei  $pH > 4$ . Zusammenfassend lässt sich dennoch sagen, dass wenig Zweifel darüber bestehen, dass im System U-ac bei mittlerer Acetatkonzentration ( $\leq 1$  M) und saurem pH ( $pH < 4$ ) 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe gebildet werden.

Nguyen-Trung et al. (1992) untersuchten die Komplexierung von Uran mit verschiedenen anorganischen (Fluorid, Chlorid, Bromid, Sulfat, Carbonat, Nitrat und Perchlorat) und organischen (Acetat und Oxalat) Liganden unter Nutzung der Raman Spektroskopie. Dabei wurde festgestellt, dass die Schwingungsfrequenz der symmetrischen Valenzschwingung der  $UO_2$ -Einheit im U-ac System die gleiche Verschiebung zeigt, wie dies im System Uran(VI)-Sulfat der Fall ist. Daraus und aus der maximalen Koordinationszahl von 3 wurde der Schluss gezogen, dass bidentate Komplexierung vorliegt. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass in neueren Arbeiten [Hennig 2008] zum System Uran(VI)-Sulfat gezeigt werden konnte, dass eine Mischung von monodentater und bidentater Koordinierung vorliegt. Somit weist die beobachtete

äquivalente Verschiebung vermutlich auf gleiche Anzahl angebundener Liganden und nicht, wie fälschlicherweise vermutet, auf gleiche Art der Koordinierung hin.

Quilès und Burneau (1998) nutzten IR- und Raman-Spektroskopie um die Strukturen der U-ac Komplexe aufzuklären. Sie verwendeten wässrige Lösungen mit 50 mM Essigsäure bei variablem Uran-Ligand Verhältnis zwischen 1:1 und 1:3. Dabei wurde festgestellt, dass bei  $UO_2ac^+$ ,  $UO_2ac_2^0$  sowie  $UO_2ac_3^-$  jeweils eines der Acetationen monodentat und die übrigen bidentat angebunden waren. Bei den genutzten Uran-Ligand Verhältnissen ist der jeweilige Anteil der Komplexe meist sehr gering. Zudem wurden die aus der Literatur entnommenen Komplexbildungskonstanten fehlerhaft (deutliche Unterschiede der Komplexbildungskonstanten zu denen die von Visual MINTEQ [Gustaffson 2007] verwendeten) auf  $I = 0$  extrapoliert, wodurch der 1:2-Komplex überinterpretiert wird. Dies lässt die erhaltenen Ergebnisse zumindest zweifelhaft erscheinen.

Denecke et al. (1998) untersuchten Feststoffe mittels EXAFS-Spektroskopie. Unter den untersuchten Stoffen waren  $Na[UO_2ac_3]_{(s)}$  und Uranylbenzoat<sub>(s)</sub>, wobei aus Röntgenstrukturen bereits bekannt war, dass der Trisacetatokomplex im festen Zustand eine bidentate Anbindung der einzelnen Acetat-Gruppen an Uran zeigt und beim Uranylbenzoat<sub>(s)</sub> die Anbindung monodentat erfolgt. Wie es ausgehend von den kristallographischen Daten zu erwarten war, fand man beim Trisacetatokomplex einen deutlich verlängerten U-O<sub>eq</sub> Bindungsabstand von 2,48 Å (EXAFS, Feststoff) gegenüber dem Pentaauranylkomplex mit 2,40 bis 2,41 Å (EXAFS, wässrige Lösung [Allen 1997; Hennig 2005]). Des Weiteren wurde ein radialer U-C Abstand von 2,89 Å gefunden. Der Mehrfachstreupfad des kollinear angeordneten distalen Kohlenstoffs wurde mit einem Abstand von 4,38 Å angegeben. Für Uranylbenzoat<sub>(s)</sub> wurde ein deutlich verkürzter U-O<sub>eq</sub> Abstand von 2,29 Å (EXAFS, Feststoff) gefunden. Alle diese Befunde decken sich mit den kristallographischen Daten und zeigen, dass EXAFS in der Lage ist, zwischen bidentater und monodentater Anbindung der Carboxygruppe zu unterscheiden. Es stellt sich jedoch immer die Frage, ob die Art der Komplexierung im kristallinen Feststoff überhaupt mit der in wässriger Lösung vergleichbar ist.

Jiang et al. (2002) nutzten Potentiometrie und Kalorimetrie um eine temperaturabhängige Spezierung im System U-ac zu erhalten. Zur Strukturaufklärung wurden anschließend EXAFS-Spektren aufgenommen. Die Urankonzentration lag für EXAFS bei 18 mM. Acetatkonzentration und pH wurden variiert. Für den 1:1- und 1:2-Komplex wurde bidentate Koordination postuliert. Für den 1:3-Komplex wurde vorgeschlagen, dass zwei Acetatgruppen bidentat und die dritte monodentat koordinieren würden. Bei pH 4,5 wurde festgestellt, dass der monodentate Charakter zunimmt. Dies wurde auf die Bildung des ternären Trisacetatomonohydroxouranyl(VI)-Komplexes  $[UO_2ac_3(OH)^{2-}]$ , für den in den Arbeiten von Crea et al. (2003) ein Jahr später auch eine Komplexbildungskonstante postuliert wurde, zurückge-

führt. Als problematisch bei der Auswertung sollte es jedoch angesehen werden, dass lediglich Gemische verschiedener Komplexe analysiert wurden. Dabei wurde der Tatsache nicht ausreichend Rechnung getragen, dass EXAFS nur mittlere Abstände aller in Lösung befindlichen Spezies wiedergibt.

Die aktuellste EXAFS-Studie im System U-ac wurde von Bailey et al. (2004) durchgeführt. Dabei wurden U-ac Lösungen im Temperaturbereich von 25 bis 250 °C bei einem Ligand-Metall Verhältnis zwischen 0,5:1 bis 100:1 sowie einer Urankonzentration im Bereich zwischen 50 und 100 mM untersucht. Ein Anstieg des  $O_{eq}$ -Abstandes von 2,42 auf 2,44 Å im pH-Bereich zwischen pH 1,8 und pH 3,2 sowie ein gleichzeitiges Absinken der Koordinationszahl von 4,6 auf 3,8 wurden unter anderem beobachtet. Daraus wurde geschlossen, dass bei dem in diesem pH-Bereich auftretenden 1:2-Komplex die Acetatgruppen bidentat an das Metallzentrum koordinieren und keine weiteren Wassermoleküle (Koordinationszahl = 4) an das Uran binden. Dabei wurde jedoch außer Acht gelassen, dass die Fehler bei der Abstandsbestimmung bei 0,02 Å und bei den Koordinationszahlen bei etwa 20 % liegen. Außerdem liegt maximal 40 % des Urans in Form des 1:2-Komplexes vor. Warum dieser Anteil das EXAFS-Spektrum so maßgeblich beeinflussen soll, dass EXAFS genau die Strukturdaten dieses Komplexes abbilden soll, bleibt fraglich. Ferner weisen Uran(VI)-Komplexe mit einer Koordinationszahl von 4 in der äquatorialen Schale geringere  $O_{eq}$  Abstände auf [Burns 1997].

Eine andere Methode zur Untersuchung speziell des 1:3-Komplexes nutzte Groenewold et al. (2010). Dabei wurde der Trisacetatokomplex mittels Massenspektrometrie isoliert und anschließend unter Nutzung der Infrarot-Mehrphotonen-Dissoziationsspektrometrie (IRMPD) analysiert und mit Hilfe von DFT Berechnungen interpretiert. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass zwei Acetatmoleküle bidentat und ein Acetatmolekül monodentat koordiniert vorliegen. Es sollte jedoch hier erwähnt sein, dass durch Anwendung dieser Methoden der 1:3-Komplex in die Gasphase überführt wird und somit keine Aussage zum aquatischen Komplex getroffen wird.

### **3.1.2 Ergebnisse und Diskussion**

#### **Infrarotspektroskopie**

Abbildung 3-1 zeigt die IR-Spektren der Essigsäure (1 M) unter Variation des pH-Wertes. Der  $pK_s$ -Wert der Essigsäure liegt bei ca. 4,5. Entsprechend der Henderson-Hasselbalch-Gleichung liegt somit bei pH 4,5 dieselbe Menge deprotonierte wie protonierte Säure vor.

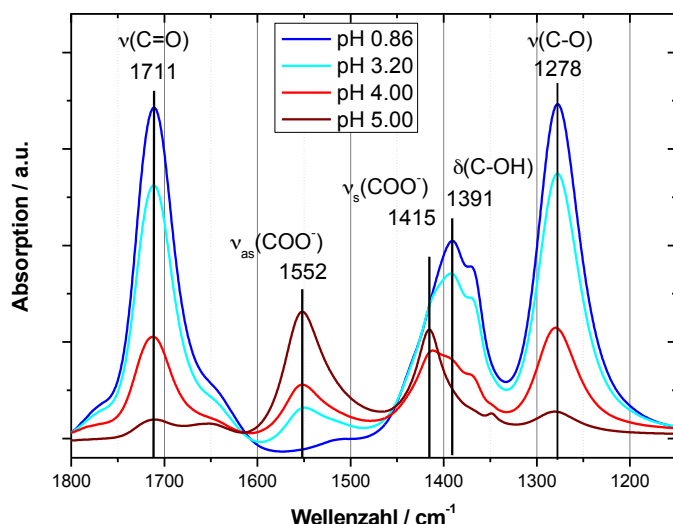


Abbildung 3-1: IR-Spektren von Essigsäure (1 M) unter Variation des pH-Wertes.

Wie im Kapitel 2.3.1 beschrieben sind die wichtigsten Banden der protonierten Spezies die C=O-Valenzschwingung der COOH-Gruppe bei  $1711\text{ cm}^{-1}$ , die Deformationsschwingung der C-OH-Gruppe bei  $1391\text{ cm}^{-1}$  und die Valenzschwingung der C-O-Einfachbindung bei  $1278\text{ cm}^{-1}$ . Im Zuge der Deprotonierung entsteht das durch Mesomerie stabilisierte Acetation. Dieses zeigt eine antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe bei  $1552$  respektive  $1415\text{ cm}^{-1}$ . (Abb. 3-1)

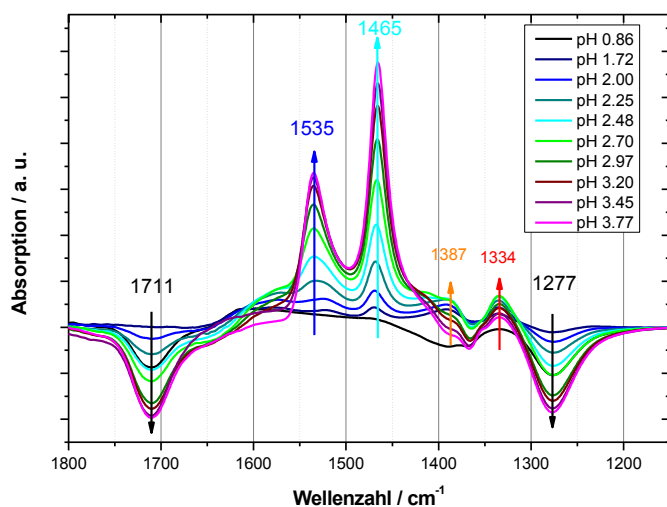


Abbildung 3-2: Differenz-IR Spektren im System U-ac (50 mM [U]; 1 M [ac]) vs. Essigsäure (1 M).

Abb. 3-2 zeigt die Differenzspektren von 50 mM Uran(VI) in 1 M Essigsäure gegen 1 M Essigsäure bei jeweils gleichem pH. Man erkennt 2 Negativbanden bei  $1711$  und  $1277\text{ cm}^{-1}$ . Diese entstehen dadurch, dass in Folge der Komplexierung der Acetationen mit Uran(VI) das Gleichgewicht zwischen Essigsäure/Acetat im Vergleich zu den uranfreien Spektren leicht zugunsten von Acetat bzw. komplexiertem Acetat verschoben wird und deshalb mehr protonierte Säure als nötig abgezogen wird. Die starken Banden von  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  des Acetats bei  $1552$  bzw.  $1415\text{ cm}^{-1}$  werden in Folge der Komplexierung nach  $1535$  respektive  $1465\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Der Abstand beider Banden verringert sich dabei drastisch von  $137$

auf  $70\text{ cm}^{-1}$ . Laut Kakihana et al. (1987) ist eine Verringerung der spektralen Aufspaltung  $\Delta\nu$ , im Vergleich zum deprotonierten Liganden, charakteristisch für die bidentate Anbindung der Carboxylatgruppe an die Uranyleinheit. Bei monodentater Komplexierung müsste eine Bande zwischen  $1711$  und  $1552\text{ cm}^{-1}$  und eine weitere zwischen  $1415$  und  $1278\text{ cm}^{-1}$  liegen. Besonders die erste Bande fehlt vollständig und es kann daher geschlossen werden, dass monodentate Koordinierung nicht auftritt.

Neben den bereits betrachteten und diskutierten Veränderungen der Schwingungen der Carboxylatgruppe, ist auch die antisymmetrische Valenzschwingung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit von entscheidender Bedeutung (Abb. 3-3).

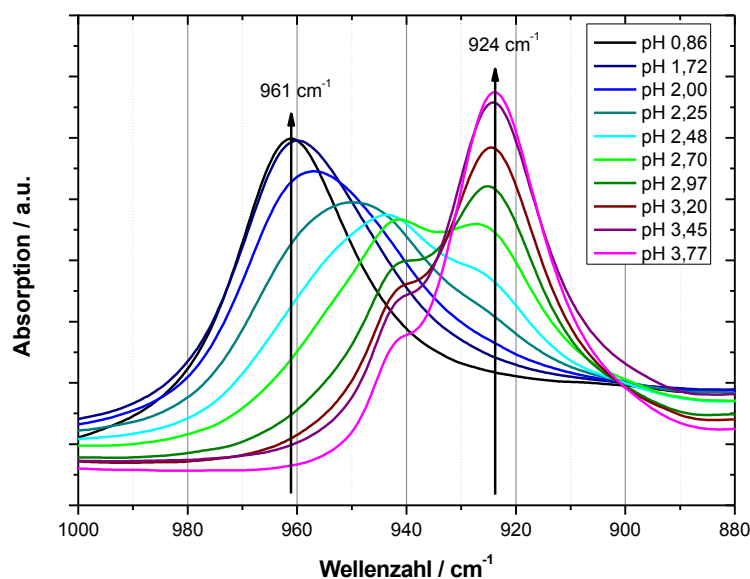


Abbildung 3-3: Differenz-IR Spektren im System U-ac vs. Essigsäure, Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit.

Mit steigendem pH-Wert ist eine Verschiebung von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten. Damit verbunden ist eine Verlängerung des  $\text{U-O}_{\text{ax}}$  Abstandes. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Spektren bei niedrigstem bzw. höchstem pH eine recht scharfe Bande zeigen, während die dazwischen liegenden Spektren breitere Banden ergeben. Daher ist anzunehmen, dass bei niedrigstem bzw. höchstem pH eine Spezies dominiert und die übrigen Spektren Gemische mehrerer Komponenten darstellen.

Um Aussagen über die einzelnen in diesem System auftretenden Komplexe zu tätigen, ist es unumgänglich, deren Einzelkomponentenspektren zu ermitteln. Für diese Aufgabe ist die FA prädestiniert. Allerdings ist es notwendig vorher eine Basislinienkorrektur der Spektren, wie im Abschnitt 6.2.4.1 beschrieben, vorzunehmen.

Der erste Schritt in der FA besteht nun darin herauszufinden, wie viele unterschiedliche Spezies vorhanden sind. Dazu müssen zuerst die Eigenvektoren der einzelnen Spektren ermittelt werden. Solange diese Eigenvektoren eine vom Rauschen klar zu unterscheidende Amplitude zeigen, können sich dahinter auch Einzelkomponenten verbergen. Anschließend werden die abstrakten Konzentrationen dieser Eigenvektoren betrachtet. Diese müssen einen nachvoll-

ziehbaren und wenig sprunghaften Verlauf zeigen. Als letzte Bedingung muss auch das Ladungsprofil der VARIMAX aller Spezies ohne sprunghafte Veränderungen sein. In Übereinstimmung mit der von Ahrlund (1951) berechneten Spezierung liefert die Faktorenanalyse für 4 Spezies ein glattes Faktorladungsprofil (Abb. 3-4, oben).

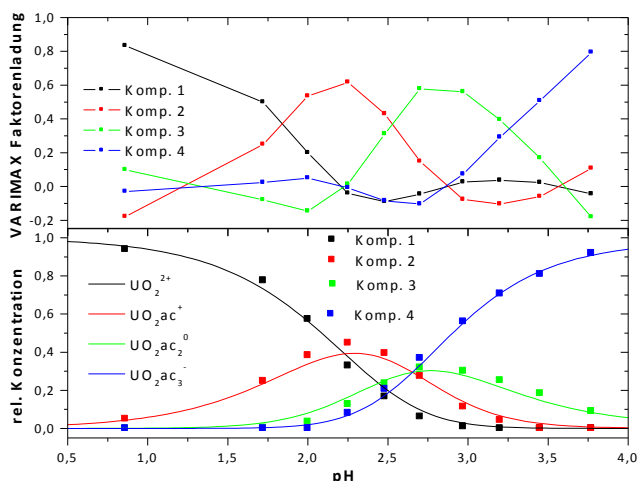


Abbildung 3-4: VARIMAX Faktorladung (oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen (unten, Punkte) im U-ac System anhand der IR-Daten und anhand der thermodynamischen Berechnungen nach Ahrlund (1951) (unten, Linie).

Nach Durchführung der FA stimmen die berechneten relativen Konzentrationen sehr gut mit der Spezierung von Ahrlund (1951) überein (Abb. 3-4, unten). Die thermodynamischen Daten nach Ahrlund konnten somit anhand der IR-Spektroskopie bestätigt werden. Weiterhin erlaubt die gute Übereinstimmung der mittels FA berechneten Spezierung und der Spezierung anhand thermodynamischer Daten, den Einzelkomponenten auch die einzelnen Spezies (wässrige Komplexe) zuzuordnen:

Komponente 1	→	$\text{UO}_2^{2+}$	→	$961\text{ cm}^{-1}$
Komponente 2	→	$\text{UO}_2\text{ac}^+$	→	$949\text{ cm}^{-1}$
Komponente 3	→	$\text{UO}_2\text{ac}_2^0$	→	$939\text{ cm}^{-1}$
Komponente 4	→	$\text{UO}_2\text{ac}_3^-$	→	$924\text{ cm}^{-1}$

Die FA liefert außerdem auch die Einzelkomponentenspektren, deren Bandenlagen durch Vergleich mit DFT-Rechnungen (Tab. 3-1) die anhand der Spezierung festgelegte Stöchiometrie der Komplexe bestätigen. Die einzelnen Bandenlagen können somit nun dem jeweiligen Komplex zugeordnet werden. Abb. 3-5 zeigt die Einzelkomponentenspektren der  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ -Bande im U-ac System.



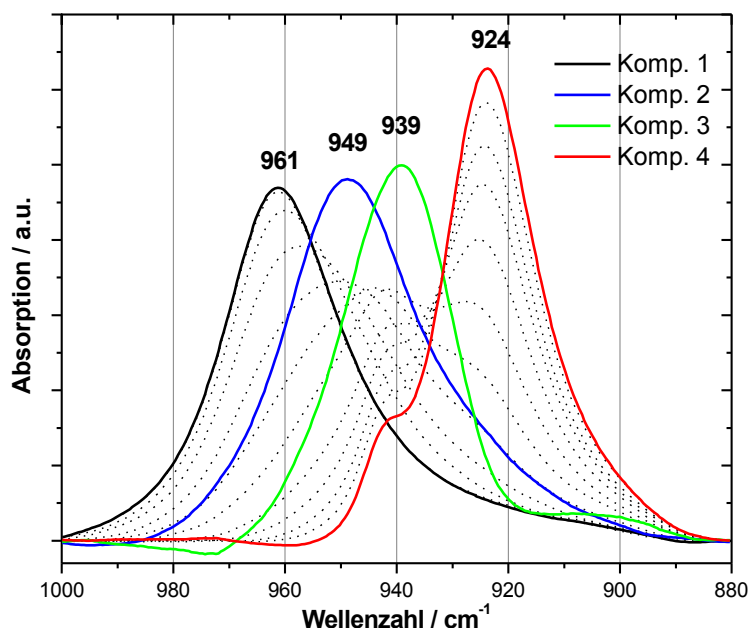


Abbildung 3-5: Mittels FA extrahierte Einzelkomponenten-IR-Spektren im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranylgruppe im System U-ac (farbige Linien) und aufgenommene Spektren zum Vergleich (gestrichelte Linien).

Mit steigendem pH ist eine schrittweise Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten, was eine zunehmende Komplexierung mit Acetat nahe legt. (1:0  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  1:2  $\rightarrow$  1:3) Zusätzlich enthält Tabelle 3-1 auch wichtige Parameter (U-O<sub>eq</sub> Abstand), die sich aus den DFT-Rechnungen ergeben.

Tabelle 3-1: Vergleich der Bandenlage der  $\nu_{as}(\text{UO}_2)$  experimentell gefunden und mittels DFT berechnet sowie wichtige Parameter der Koordination.

Nr. Komp.	Spezies	Koordinationsmodus	U-O <sub>eq</sub> (ac; Wasser)	U-O <sub>eq</sub> (Mittel)	$\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$	
					DFT	exp.
1	$\text{UO}_2^{2+}$	CN5	2,412; 2,487; 2,420; 2,417; 2,486	2,444	975.8	961
2	$\text{UO}_2\text{ac}^+$	Bi, CN5	<b>2,427; 2,421</b> , 2,434; 2,456; 2,437	2,435	956.2	949
		Mono, CN5			948,6	
		Bi, CN6	<b>2,473; 2,474</b> ; 2,544; 2,553; 2,555; 2,525	2,512	954.7	
3	$\text{UO}_2\text{ac}_2^0$	Bi, CN5	2,425; 2,441; 2,439; 2,426; 2,439	2,434	942.7	939
		Bi, CN6	<b>2,477; 2,482; 2,484</b> ; <b>2,484</b> ; 2,515; 2,516	2,493	934.7	
4	$\text{UO}_2\text{ac}_3^-$	Bi, CN6	2,498; 2,496; 2,496; 2,496; 2,496; 2,494	2,496	922,2	924
		Mono, CN5			919,9	

CN: Koordinationszahl | Abstände in Å | Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

Allerdings muss eingeräumt werden, dass anhand der Bandenlage von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$  keine Unterscheidung zwischen monodentater und bidentater Koordination möglich ist, da die Unterschiede oft sehr gering sind (vgl. Tab. 3-1). Erschwerend kommt hinzu, dass es zwischen experimentell bestimmten Bandenlagen und der DFT-Rechnung meist eine geringfügige Verschiebung gibt. Tsushima (2011) konnte allerdings feststellen, dass der Plot der theoretisch berechneten Bandenlage (DFT) gegen die experimentell gefundene linear ist.

Aus der Auftragung der berechneten Bandenlage gegen die experimentell bestimmte (Abb. 3-6) kann man für den 1:1-Komplex erkennen, dass bidentate Koordinierung bevorzugt sein dürfte. Im Falle des 1:2-Komplexes ist es wahrscheinlich, dass bidentate Koordinierung vorliegt und die Koordinationszahl 5 beträgt. Für den 1:3-Komplex ist sowohl eine durchgehend bidentate Koordinierung als auch, wie von Jiang et al. (2002) postuliert, das Vorliegen einer gemischten Koordinierung aus zwei bidentaten und einem monodentat gebundenem Acetat möglich.

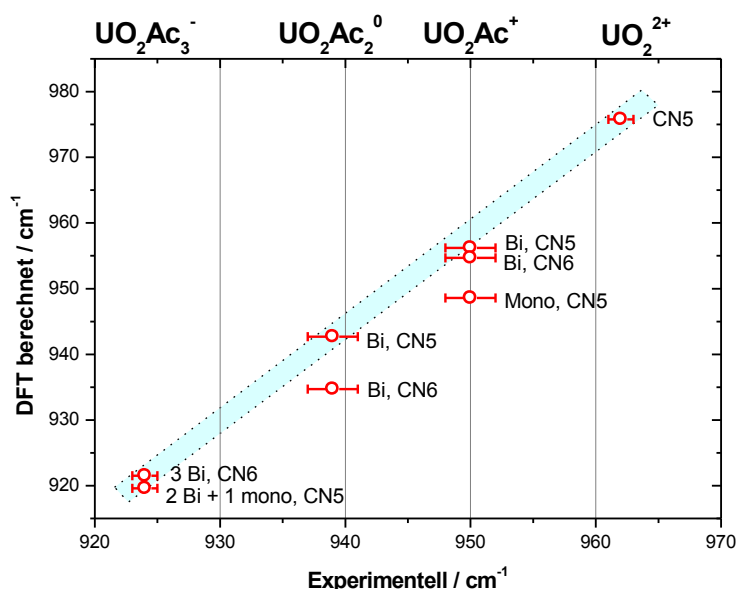


Abbildung 3-6: Auftragung DFT berechnete Bandenlage von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$  gegen den experimentellen Befund im U-ac System.

### UV/VIS-Spektroskopie

Abbildung 3-7 zeigt die im System U-ac aufgenommenen UV/VIS-Spektren. Mit Erhöhung des pH-Wertes wird ein starker Anstieg der Absorption begleitet von einer geringfügigen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 414 nm (Pentaaquauranyl) nach 419 nm (mit Acetat komplexiertes Uran(VI)) beobachtet. Ab pH 2,3 ist zudem die Ausbildung weiterer starker (lokaler) Absorptionsmaxima bei 431, 445 und 459 nm zu beobachten. Im Bereich zwischen 350 und 380 nm treten sehr starke Veränderungen auf. Sind beim Pentaaquauranyl noch zwei Banden bei  $\sim 360$  nm und  $\sim 370$  nm erkennbar, so verschwinden diese im mittleren pH-Bereich nahezu vollständig. Beim höchsten pH ist nur noch eine dieser beiden Banden mit einer geringen Verschiebung von  $\sim 2$  nm erkennbar.

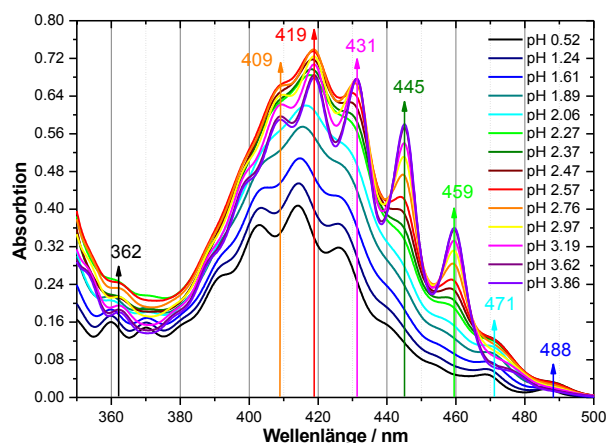


Abbildung 3-7: UV/VIS-Spektren im System U-ac (50 mM [U]; 1 M [ac]).

Ein weitere Aufklärung erfolgt nun mittels FA. Wie im Falle der IR-spektroskopischen Untersuchungen wird wiederum das Auftreten von 4 Spezies bestätigt werden.

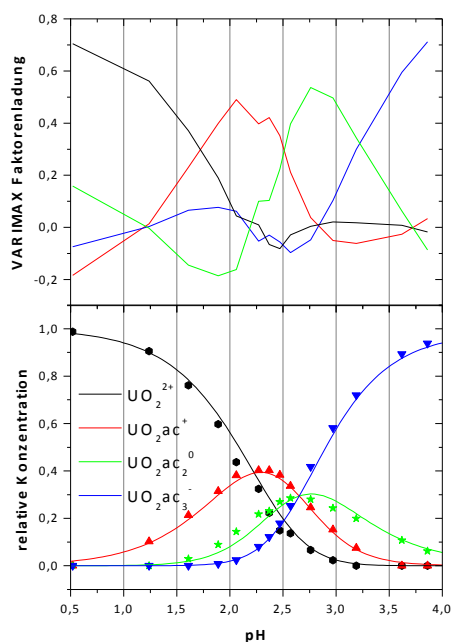


Abbildung 3-8: VARIMAX Faktorenladung (oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen (unten, Punkte) im U-ac System anhand der UV/VIS-Daten und anhand der thermodynamischen Berechnungen nach Ahrlund (unten, Linie).

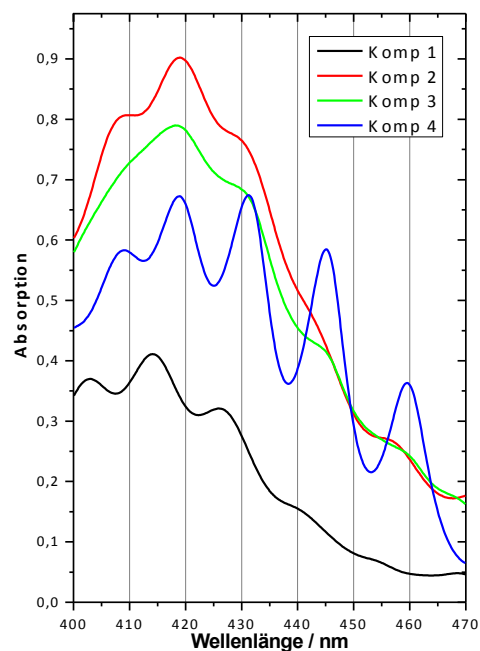


Abbildung 3-9: Einzelkomponenten der UV/VIS-Spektren im System U-ac.

Auch die UV/VIS-Spektroskopie kann die thermodynamische berechnete Spezierung nach Ahrlund bestätigen (Abb. 3-8 unten). Die Einzelkomponenten zeigen eine Verschiebung des Maximums von 414 nm auf 419 nm sowie eine deutliche Erhöhung der Absorption (Abb. 3-9). Die Erhöhung der Absorption ergibt sich vermutlich aus der Änderung des  $\text{O}_{\text{ax1}}\text{-U-O}_{\text{ax2}}$ -Winkels und durch eine erhöhte Unordnung in der äquatorialen Schale infolge der Komplexierung mit einem Liganden. Die geringfügige Winkeländerung kann dazu führen, dass die Symmetrieverbote einiger Energieübergänge nicht mehr gelten. Für die vierte Kom-

ponente kann allerdings wiederum eine Verringerung der Absorption festgestellt werden. Dies hängt damit zusammen, dass die vierte Komponente entsprechend der Speziierung der Trisacetatokomplex ist, der wiederum eine sehr hohe Symmetrie aufweist. Dieser 1:3-Komplex zeigt weitere Absorptionsmaxima bei 431, 445 und 460 nm. Der 1:1-Komplex (Komp. 2) zeigt, neben der Erhöhung der Absorption und der Verschiebung des Maximums, wenig charakteristische Eigenschaften. Ein Rückschluss auf mögliche Strukturen ist vermutlich nur beim Vergleich mit den Spektren anderer Uran(VI)-Ligandsysteme möglich. Der 1:2-Komplex (Komp. 3) zeigt die beginnende Ausprägung eines lokalen Absorptionsmaximums bei 445 nm.

#### **EXAFS-Spektroskopie**

Einen direkten Einblick in die Struktur der wassergelösten Komplexe erlaubt uns die EXAFS-Spektroskopie. Allerdings war es bei den bisherigen Untersuchungen [Jiang 2002, Bailey 2004] als sehr kritisch anzusehen, dass lediglich Gemische der verschiedenen Komplexe untersucht worden sind. Dies ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass speziell die 1:1- und 1:2-Komplexe bei allen denkbaren Acetatkonzentrationen und Uran(VI)-Konzentrationen über 10 mM einen Anteil von 50 % kaum überschreiten (vgl. Abb. 3-4 unten). Außerdem waren die Spektren bei den erwähnten EXAFS-Arbeiten von geringer Qualität. An der ROBL-Beamline wurden insbesondere für wassergelöste Uran(VI)-Komplexe bei vergleichbaren Konzentrationen Spektren von besserem Signal-Rausch-Verhältnis gewonnen [z. B. Hennig 2008].

#### **Verlauf von $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$ und $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$**

Um einen ersten Überblick über den Verlauf des äquatorialen Sauerstoffabstandes zu gewinnen, erfolgt ein Plot von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  gegen die Anzahl koordinierter Liganden ( $N_{\text{Ligand}}$ ), welche aus der mittels IR und UV/VIS bestätigten Speziierung nach Ahrlund berechnet werden. Folgende weitere Festlegungen werden getroffen:

- Amplitudenreduktionsfaktor  $S_0 = 0,9$
- Angepasst werden  $\text{O}_{\text{ax}}$ ,  $\text{MS-O}_{\text{ax}}$  (4-beiniger MS-Pfad),  $\text{O}_{\text{eq}}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{C}_{\text{dis}}$  ( $\text{SS-C}_{\text{dis}}$ ,  $\text{MS-C}_{\text{dis},1}$  (3-beiniger MS-Pfad),  $\text{MS-C}_{\text{dis},2}$  (4-beiniger MS-Pfad)) mit den Parametern aus Tab. 3-2
- $\text{DW}(\text{C})$  und  $\text{DW}(\text{MS-C}_{\text{dis},1})$  ergeben sich aus der Anpassung des 1:3-Komplexes mit festgehaltenen Werten für  $N$
- $\Delta E_0$  wird zuerst frei variiert und dann nach Anpassung der Funktion  $\Delta E_0 = f(N_{\text{Ligand}})$  mithilfe eines Polynoms zweiten Grades berechnet (Anmerkung: Dies ist nötig, da  $\Delta E_0$  einen Einfluss auf  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  hat und es sinnvoll ist, dass  $\Delta E_0$  einem geordneten Verlauf bei steigender Anzahl umgebender Liganden folgt.)

Tabelle 3-2: Parameter für den *shell-fit* der EXAFS-Spektren zur Erstellung des Plots von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})=f(N_{\text{Ligand}})$  und  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})=f(N_{\text{Ligand}})$ .

Pfad	N	$r / \text{\AA}$	DW
$\text{O}_{\text{ax}}$	2*	frei (1,77)	frei (0,0015)
MS $\text{O}_{\text{ax}}$	2*	$2 \cdot r(\text{U-O}_{\text{ax}})$	$2 \cdot \text{DW}(\text{O}_{\text{ax}})$
$\text{O}_{\text{eq}}$	calc <sup>1</sup>	frei (2,40)	frei (0,006)
C	calc <sup>2</sup>	frei (2,88)	0,0042*
$\text{C}_{\text{dis}}$	$/2 \cdot \text{C}$	frei (4,36)	0,00645*

\* konstant | (..) Startwert |  $\text{C}_{\text{dis}}$  umfasst SS  $\text{C}_{\text{dis}}$  sowie den drei- und vierbeinigen MS  $\text{C}_{\text{dis}}$  | <sup>1</sup> berechnet entsprechend Speziierung von Ahrlund (1951) mit  $N(\text{Hydrat})=5$ ,  $N(1:1)=5$ ,  $N(1:2)=5$  und  $N(1:3)=6$  | <sup>2</sup> berechnet entsprechend der Speziierung von Ahrlund (1951).

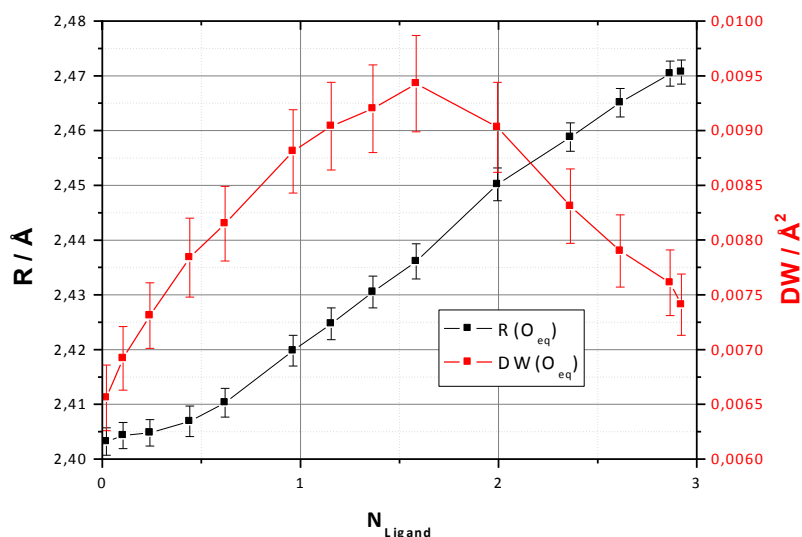


Abbildung 3-10: Verlauf von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  und  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$  im System U-ac mit Veränderung der Anzahl koordinierender Liganden.

Der äquatoriale Sauerstoffabstand  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  steigt mit zunehmender Anzahl koordinierender Liganden streng monoton an. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf bidentate Koordinierung der Carboxylatgruppe. Weiterhin erreicht  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  einen Wert von 2,47 Å. Dieser Wert stimmt gut mit den Erkenntnissen über  $\text{Na}[\text{UO}_2\text{ac}_3]$  überein, bei dem EXAFS 2,48 Å und XRD 2,465 Å lieferten und alle Acetatgruppen bidentat koordinieren [Denecke 1998]. Es ist daher davon auszugehen, dass bei dem gebildeten komplexen Anion  $[\text{UO}_2\text{ac}_3]^-$ , wie beim kristallinen Feststoff, die Uranylgruppe dreifach bidentat mit Acetat umgeben wird.

$\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$  steigt hingegen bis etwa 1,5 Liganden koordiniert sind und fällt anschließend wieder ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass DW ein Maß für die Unordnung der  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstände ist. Da die Temperatur bei den unterschiedlichen Proben konstant war, und damit der dynamische Anteil des DW unverändert blieb, zeigt der hohe DW an, dass mehrere Gruppen von Sauerstoffatomen mit unterschiedlichen  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abständen die Uranyleinheit umgeben. Mit zunehmender Anzahl koordinierender Liganden nimmt die Anzahl der koordinierenden

Wassermoleküle ab. Es findet also ein Übergang von wasserdominierter in carboxylatdominierter Anbindung statt. Bei  $N_{\text{Ligand}} = 0$  ist das Uranyl-molekül vollständig von Wassermolekülen umgeben und bei  $N_{\text{Ligand}} = 3$  vollständig mit bidentat anbindender Carboxylatgruppe.

Aus dieser Gesamtdarstellung sind allerdings nur Rückschlüsse für  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  und  $[\text{UO}_2\text{ac}_3]^-$  möglich, da nur diese Komplexe die Spezierung deutlich dominieren. Um auch Informationen über die 1:1- und 1:2-Komplexe zu erhalten, kann wiederum die FA angewandt werden.

### Faktorenanalyse der EXAFS-Spektren

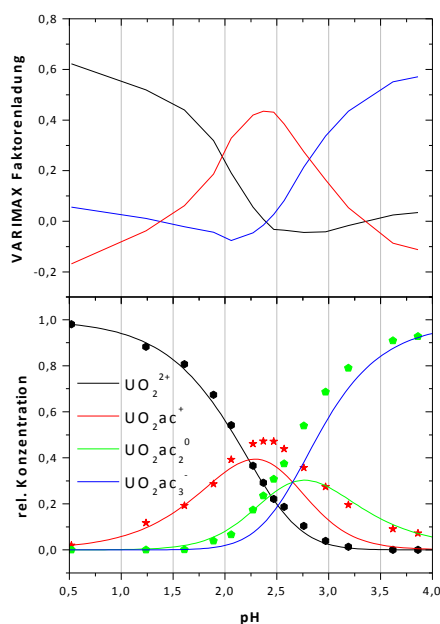


Abbildung 3-11: VARIMAX Faktorenladung (oben) und relative Konzentrationen (unten) im U-ac System mittels FA anhand der EXAFS-Daten berechnet (Punkte) und berechnet nach Ahrlund (Linie).

Im Gegensatz zu IR- und UV/VIS-Spektroskopie zeigt EXAFS nur drei Komponenten, obwohl vier Komplexe auftreten. Dies ergibt sich aus der Arbeitsweise der FA, da diese nur die linear unabhängigen Einzelkomponenten erkennt. Nimmt man beispielsweise an, dass alle U-ac Komplexe bidentate Koordination zeigen, so wäre plausibel, dass sich der 1:2-Komplex als Linearkombination von 1:1- und 1:3-Komplex ergibt. In Abbildung 3-11 zeigt sich, dass die erste Komponente der FA sehr gut dem Konzentrationsverlauf von  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  folgt. Daher kann geschlossen werden, dass es sich bei der Komponente 1 um das Pentaquauranylion handelt. Der Verlauf von Komponente 2 wird in etwa durch den 1:1-Komplex wiedergegeben, ist aber deutlich zu höheren pH-Werten verschoben. Wohingegen Komponente 3 etwa den Verlauf von  $[\text{UO}_2\text{ac}_3]^-$  folgt, aber deutlich zu niedrigeren pH-Werten verschoben ist.

Bei der Komponente, die die FA nicht findet, handelt es sich demnach um den 1:2-Komplex. Unter der Annahme, dass das Spektrum des 1:2-Komplexes ( $sp_{1:2}$ ) mittels eines Verteilungsfaktors  $a$  anhand folgender Gleichung auf die Spektren des 1:1- bzw. 1:3-Komplexes ( $sp_{1:1}$  bzw.  $sp_{1:3}$ ) verteilbar ist, kann man die relativen Konzentrationen der thermodynamischen Spezierung für 3 voneinander unabhängige Komponenten berechnen.

$$sp_{1:2} = a \cdot sp_{1:1} + (1 - a) \cdot sp_{1:3}$$

Der Verteilungsfaktor  $a$  wird so berechnet, dass die Abweichungen zwischen EXAFS-Spezierung und der auf drei Komponenten reduzierten thermodynamischen Spezierung minimal wird. Dabei erhält man das in Abb. 3-12 dargestellte Ergebnis.

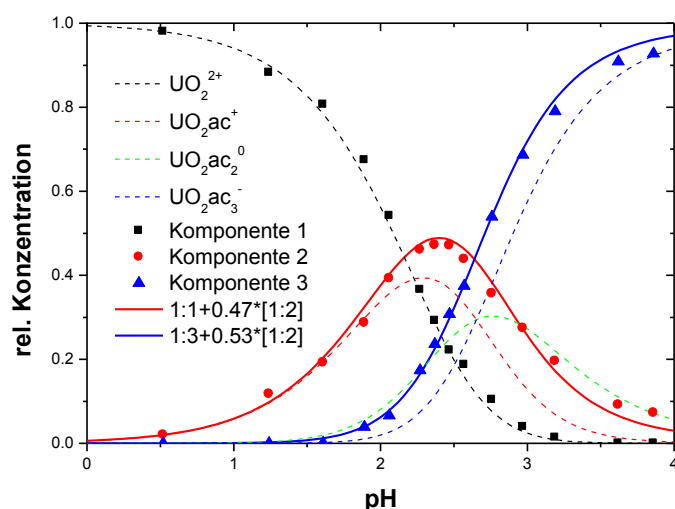


Abbildung 3-12: Speziierung im U-ac System anhand der EXAFS-Daten (Punkte) und anhand thermodynamischer Berechnungen (gestrichelte Linien) sowie nach Aufteilung des 1:2-Komplexes (durchgezogene Linien).

Es zeigt sich hier, dass nach Durchführung der Aufteilung des 1:2-Komplexes die Speziierungsdiagramme anhand der EXAFS-Daten und anhand der thermodynamischen Berechnungen sehr gut übereinstimmen. Der Verteilungsfaktor liegt mit einem Wert von 0,47 bei etwa  $\frac{1}{2}$ . Somit ergibt sich der 1:2-Komplex nahezu zu gleichen Teilen aus dem 1:1- und 1:3-Komplex. Weiterhin können den einzelnen FA-Komponenten nun, wie anfangs vermutet, folgende aquatische Komplexe zugeordnet werden:

Komponente 1	→	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
Komponente 2	→	$[\text{UO}_2\text{ac}]^+$ bzw. $[\text{UO}_2\text{ac}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
Komponente 3	→	$[\text{UO}_2\text{ac}_3]^-$

### Anpassung der Einzelkomponentenspektren

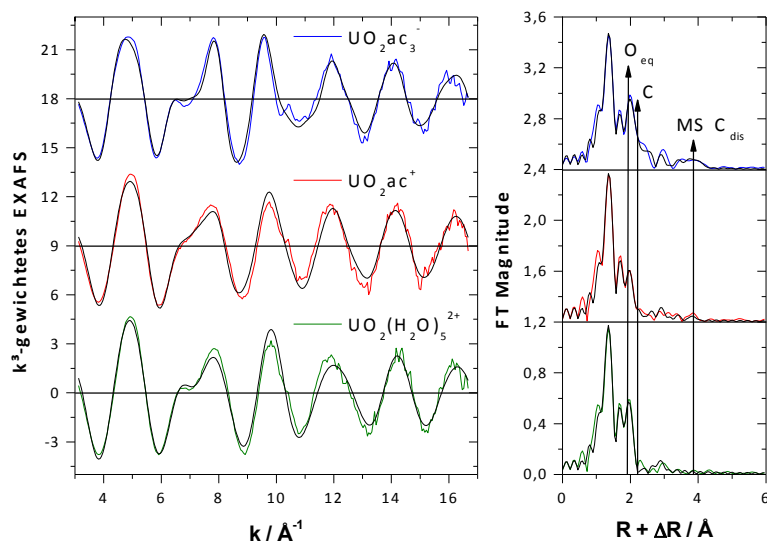


Abbildung 3-13:  $k^3$ -gewichtete EXAFS-Spektren (links), sowie deren Fourier-Transformationen (rechts) und die Anpassungen des *shell-fits* (schwarze Linien) der mittels FA extrahierten Einzelkomponenten im System U-ac.

Abb. 3-13 zeigt die EXAFS-Spektren der extrahierten Komponenten und deren Anpassungen. Die aufgenommenen Originalspektren sind in Abb. 6-18 dargestellt und werden für die Interpretation der Ergebnisse nicht benötigt. Mit zunehmender Koordination ist ein Anwachsen des Kohlenstoffsignals und des Mehrfachstreupfades des distalen Kohlenstoffs zu beobachten (Abb. 3-13, FT). Weiterhin sind auch starke Veränderungen am Signal der äquatorialen Sauerstoffatome zu beobachten (Abb. 3-13, FT). Dieses scheint für den Aqua- und den Trisacetatokomplex stärker zu sein.

Tabelle 3-3: EXAFS-Strukturparameter für die Einzelkomponentenspektren im System U-ac.

	Atom	N	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>	$\Delta E_0$ / eV
UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	O <sub>ax</sub>	2,0*	1,764(1)	0,0013(1)	3,9(3)
	O <sub>eq</sub>	5,1(3)	2,403(3)	0,0067(5)	3,9/
[UO <sub>2</sub> ac(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	O <sub>ax</sub>	2,0*	1,771(1)	0,0012(1)	4,4(4)
	O <sub>eq</sub>	5,3(4)	2,411(5)	0,011(1)	4,4/
	C	1,4(3)	2,89(1)	0,00420*	4,4/
	C <sub>dis</sub>	2,8/	4,30(2)	0,00645*	4,4/
[UO <sub>2</sub> ac <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	O <sub>ax</sub>	2,0*	1,780(1)	0,0014(1)	4,9(3)
	O <sub>eq</sub>	5,8(3)	2,472(3)	0,0071(5)	4,9/
	C	3,3(3)	2,880(5)	0,00420*	4,9/
	C <sub>dis</sub>	6,7/	4,362(8)	0,00645*	4,9/

MS O<sub>ax</sub> an O<sub>ax</sub> gekoppelt | C<sub>dis</sub> beinhaltet SS-Pfad, MS 3-beinig C<sub>dis</sub> und MS 4-beinig C<sub>dis</sub> | \* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers | (..) Standardabweichung.

Wie schon aus Abb. 3-10 zu entnehmen war, haben Aqua- und Trisacetatokomplex einen O<sub>eq</sub>-Abstand von 2,40 (r(U-O<sub>eq,H<sub>2</sub>O</sub>) bzw. 2,47 Å (r(U-O<sub>eq,Carboxy</sub>) sowie einen niedrigen DW für die O<sub>eq</sub>-Schale von ca. 0,007 Å<sup>2</sup>. Die Übereinstimmung der Bindungslängen für O<sub>eq</sub> aus dem Plots der Bindungslängen als Funktion der Anzahl koordinierter Liganden (Abb. 3-10) mit den extrahierten Einzelkomponenten (Pentaaquauranyl und 1:3-Komplex) resultiert daraus, dass beide Komplexe in einem bestimmten Bereich die Spezierung dominieren (>90 %). Dies ergibt sich aus folgender empirischer Gleichung:

$$r(U - O_{eq}) = \frac{N_{H_2O} \cdot r(U - O_{eq,H_2O}) + N_{Carboxy} \cdot r(U - O_{eq,Carboxy})}{N(O_{eq})} \quad (3-1)$$

Für den 1:3-Komplex sind circa drei Kohlenstoffatome bei 2,88 Å feststellbar. Dies ist in Übereinstimmung zu Na[UO<sub>2</sub>ac<sub>3</sub>]<sub>(s)</sub>, bei dem der C-Abstand mit 2,85 Å (XRD) bzw. 2,89 Å (EXAFS) angegeben wird [Denecke 1998]. Auch der Mehrfachstreupfad des distalen Kohlenstoffs (Abb. 6-12) zeigt ein starkes Signal bei einem Abstand von 4,36 Å, ebenfalls in guter



Übereinstimmung mit den Literaturwerten zum Feststoff (4,38 Å (EXAFS), 4,35 Å (XRD) [Denecke 1998]). Zusammen mit dem  $O_{eq}$ -Abstand von 2,47 Å ist somit gezeigt, dass der wassergelöste 1:3-Komplex genau wie der Feststoff drei bidentat angebundene Acetatgruppen aufweist.

Die Komponente, die nach dem Speziierungsdiagramm (Abb. 3-12) als 1:1-Komplex identifiziert werden konnte, zeigt einen nur geringfügig verlängerten  $O_{eq}$ -Abstand von 2,41 Å im Vergleich zum Aquakomplex. Rein rechnerisch (Gl. 3-1) würde man für den bidentaten 1:1-Komplex bei einer Koordinationszahl von 5 aufgrund der 3 koordinierten Wassermoleküle bei 2,403 Å (Tab. 3-3) und 2 Sauerstoffatomen vom bidentat koordinierten Acetat bei 2,472 Å (Tab. 3-3) einen mittleren  $O_{eq}$ -Abstand von 2,43 Å erwarten. Die Differenz zum gefundenen Abstand beträgt damit 0,02 Å. Dies entspricht dem typischerweise in der Literatur angegebenen Fehler von EXAFS [Li 1999]. Allerdings ist der Fehler unter gleichen Messbedingungen um bis zu eine Größenordnung kleiner (vgl. dazu Abb. 3-10). Weiterhin wiesen auch die DFT-Rechnungen zu den wassergelösten Komplexen (Tab. 3-1) darauf hin, dass ein bidentater 1:1-Komplex einen ähnlichen mittleren Abstand wie der Aquakomplex haben würde. Ferner zeigen laut DFT-Berechnungen vornehmlich Komplexe mit einer Koordinationszahl von 6 für  $O_{eq}$  deutlich verlängerte Abstände. Es ergibt sich damit, dass die  $O_{eq}$ -Abstände zu den koordinierten Wassermolekülen und zum koordinierten Acetat nicht völlig unabhängig von der Stöchiometrie des Komplexes sind.

Eine mögliche Erklärung für den relativ niedrigen  $O_{eq}$ -Abstand des 1:1-Komplexes wäre das Auftreten einer partiell monodentaten Koordination. Dies kann jedoch aufgrund der Ergebnisse der IR-Spektroskopie (Abb. 3-2) ausgeschlossen werden, da sich dort keine Hinweise für monodentate Koordinierung finden lassen.

Weiterhin besteht die Möglichkeit den mittleren  $r(U-O_{eq})$  für den 1:2-Komplex zu berechnen. Dazu werden die Abstände der 3 gefundenen Einzelkomponenten (Tab. 3-3), die Speziierung des Systems anhand thermodynamischer Berechnungen und die mittleren  $r(U-O_{eq})$  der gemessenen Proben (Abb. 3-10) benötigt. Für jede Probe kann unter Annahme eines  $r(U-O_{eq})$  für den 1:2-Komplex, den  $U-O_{eq}$ -Abständen der Einzelkomponenten und der Speziierung des Systems ein  $r(U-O_{eq})$  berechnet werden und mit dem Fit der gemessenen Proben verglichen werden. Unter Minimierung der Standardabweichung ergibt sich für den 1:2-Komplex ein  $r(U-O_{eq})$  von 2,452 Å [Lucks 2012].

### **Faktorenanalyse des EXAFS-Signals von $C_{dis}$**

Wie bereits erwähnt, liefert auch der distale Kohlenstoff einen deutlichen Hinweis auf das ausschließliche Vorliegen bidentater Koordinierung. Um  $C_{dis}$  einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, wurden die EXAFS-Spektren im Bereich von 3,30–4,15 Å (nicht korrigiert um die Phasenverschiebung) Fourier gefiltert. Diese Daten wurden anschließend mittels FA untersucht. Dabei konnten zwei Komponenten festgestellt werden, die ihr Anteilsmaximum bzw. -minimum jeweils im ersten bzw. letzten Spektrum haben.

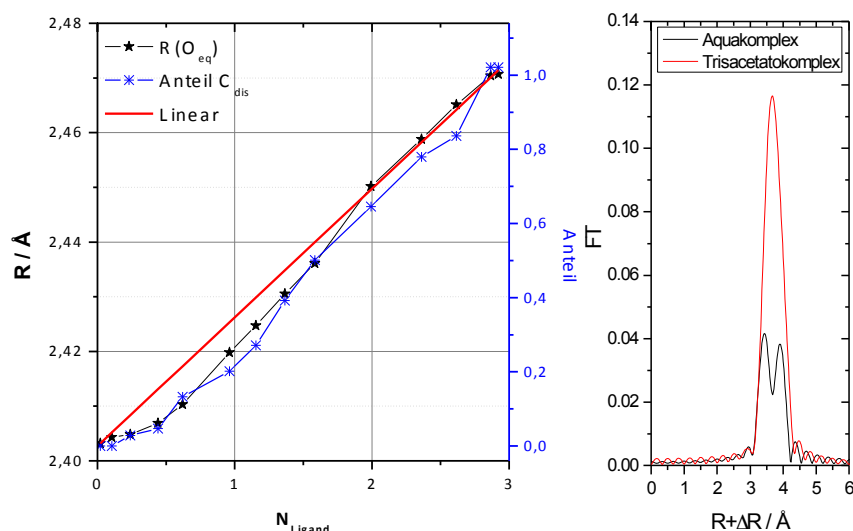


Abbildung 3-14: Fourier Filtering  $C_{dis}$ : Mittels IFTA berechneter Anteil von  $C_{dis}$  in Abhängigkeit von der Anzahl koordinierter Liganden ( $N_{\text{Ligand}}$ ) (links) und Darstellung der Fouriertransformierten der berechneten Einzelkomponenten (rechts).

Der Anteil des Mehrfachstreupfades des distalen Kohlenstoffs nimmt mit steigender Anzahl koordinierter Liganden bzw. steigendem pH, ähnlich dem Verlauf der Bindungslänge  $r(U-O_{eq})$ , nahezu linear zu. Somit gilt in guter Näherung, dass der Anteil von  $C_{dis}$  ein Drittel der Anzahl koordinierter Liganden ist. Dieses Resultat zeigt, dass mittels der Untersuchung von  $C_{dis}$  ein Nachweis für die ausschließlich bidentate Koordinierung der Carboxygruppe erbracht werden konnte.

### 3.1.3 Zusammenfassung

Im System U-ac bilden sich unter den untersuchten Bedingungen 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe. Dies kann am anschaulichsten anhand der Verschiebung von  $\nu_{as}(UO_2^{2+})$  verfolgt werden. Mit jeder Komplexbildungsstufe verschiebt sich diese Bande um 10–15  $\text{cm}^{-1}$ . Mithilfe der FA konnten die Spektren der Einzelkomponenten im Bereich dieser Bande isoliert und eine Speziierung berechnet werden. Diese zeigt gute Übereinstimmung mit der von Ahrlund (1951) postulierten Speziierung. Des Weiteren verringert sich die Aufspaltung von  $\nu_{as}(COO^-)$  und  $\nu_s(COO^-)$  des Acetats. Die beiden Banden bei 1552 bzw. 1415  $\text{cm}^{-1}$  werden in Folge der Komplexbildung nach 1535 respektive 1465  $\text{cm}^{-1}$  verschoben. Der Abstand beider Banden verringert sich dabei drastisch von 137 auf 70  $\text{cm}^{-1}$ . Laut Kakiyama et al. (1987) liefert eine Verringerung der spektralen Aufspaltung  $\Delta\nu$  den Beweis für überwiegend bidentate Koordination. Hinweise auf monodentate Koordination treten nicht auf.

Unter Anwendung der UV/VIS-Spektroskopie konnte ebenfalls die von von Ahrlund postulierte Speziierung bestätigt werden. Ferner können den in diesem System aufgetretenen Komplexen nun die erhaltenen Einzelkomponentenspektren zugeordnet werden, wodurch unter Nutzung der UV/VIS-Spektroskopie Rückschlüsse zwischen Spektrum und Struktur ermöglicht werden. Dabei treten folgende Eigenschaften zu Tage: Im Zuge zunehmender Komplexbildung erhöht sich die Absorption der Spektren im Maximum, das sich von 414 (Pentaaqua-

uranylion) auf 419 nm (U-ac Komplexe) verschiebt. Nur der 1:3-Komplex zeigt eine leichte Abnahme der Absorption im Maximum gegenüber dem 1:2 Komplex. Dies hängt damit zusammen, dass die Symmetrie des 1:3-Komplexes deutlich größer ist. Charakteristisch für den 1:3-Komplex sind starke Banden bei 431, 445 und 459 nm. Der 1:1-Komplex weist neben dem Maximum bei 419 nm keine weiteren charakteristischen Banden auf.

Die Anwendung der FA auf die EXAFS-Spektren liefert im Gegensatz zu den anderen beiden Spektroskopien nur drei Einzelkomponenten. In diesem Zusammenhang konnte allerdings gezeigt werden, dass der 1:2-Komplex die fehlende Komponente ist, da dieser eine Linearkombination von 1:1- und 1:3-Komplex ist. Somit sind alle spektroskopischen Methoden im Einklang miteinander. Der Bindungsabstand von  $O_{eq}$  steigt mit zunehmender Komplexierung von 2,40 auf 2,47 Å und zeigt somit vorwiegend bidentate Komplexierung an. Der 1:3-Komplex weist die aus den EXAFS-Messungen von Denecke et al. (1998) bekannten Abstände von  $Na[UO_2ac_3]_{(s)}$  für  $O_{ax}$ ,  $O_{eq}$ , C und  $C_{dis}$  in Höhe von 1,78 [1,78], 2,47 [2,47], 2,88 [2,89] und 4,36 Å [4,38] auf. Für den 1:1-Komplex wird nur ein geringfügig, gegenüber dem Aquakomplex, erhöhter  $O_{eq}$ -Abstand von 2,41 Å gefunden. Die Abstände von C (2,89 Å) und  $C_{dis}$  (4,30 Å) sind dem 1:3-Komplex ähnlich. Der Anteil des Fourier gefilterten Peaks des distalen Kohlenstoffs steigt in etwa linear mit zunehmender Komplexierung an. Dies zeigt, dass sämtliche auftretende Komplexe bidentat koordinieren müssen. Die Art der Koordinierung ist exemplarisch am 1:1-Komplex in Abbildung 3-15 dargestellt. Für die folgenden Komplexe koordinieren die Acetatmoleküle in gleicher Weise.

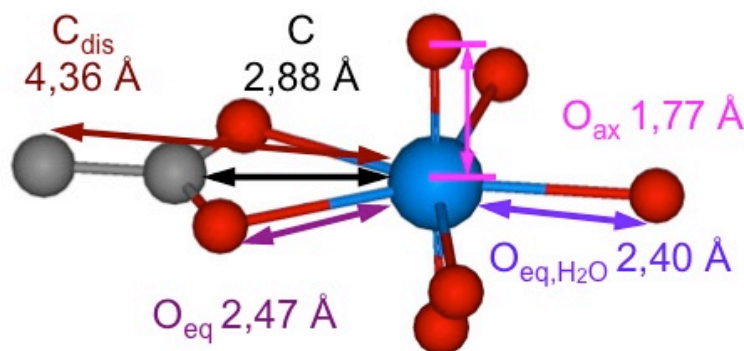


Abbildung 3-15: 1:1-Komplex im System U-ac mit Angabe der Abstände der einzelnen Atome zum Uran. (Hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; Wasserstoff der Übersichtlichkeit halber weglassen.)

## 3.2 Komplexierung von Uran(VI) mit Ameisensäure

### 3.2.1 Literatur

Untersuchungen hinsichtlich der Spezierung im System Uran(VI)-Ameisensäure (U-for) wurden von Miyake und Nürnberg (1967) sowie Magon et al. (1972) unternommen.

Während aus den Arbeiten von Miyake und Nürnberg noch hervorging, dass im System U-for nur monodentate 1:1- und 1:2-Komplexe vorliegen, postulierten Magon et al. (1972) auch einen 1:3-Komplex und gingen dabei aber nicht darauf ein, in welcher Art und Weise die Ko-

ordinierung vorliegt. In die NIST-Datenbank [NIST 1998] fanden folgende Komplexe Eingang:



Neben diesen Untersuchungen gelang es auch mehrere Feststoffe im System U-for zu erhalten und mittels XRD zu analysieren. Bei  $UO_2for_2 \cdot H_2O_{(s)}$  binden 4 Formiatmoleküle und ein Wassermolekül an jedes Uran und jedes Formiatmolekül verbindet zwei Uranyleinheiten. Der mittlere  $O_{eq}$ -Abstand zu den Formiatmolekülen beträgt 2,41 Å und zum Wassermolekül 2,40 Å [Mentzen 1977]. Bei  $(NH_4)_2[UO_2for_4]_{(s)}$  tritt eine gemischt bidentate und monodentate Koordinierung auf. Der mittlere  $O_{eq}$ -Abstand zum bidentaten Formiat beträgt 2,53 Å und zum monodentaten 2,32 Å. Der Abstand zum Kohlenstoff lag für bidentate Koordination bei 2,88 Å und für monodentate zwischen 3,28 und 3,43 Å [Mentzen 1978].

### 3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

#### Infrarotspektroskopie

Die protonierte Form der Ameisensäure (Abb. 3-16, graue Linie) zeigt zwei sehr starke Banden. Die Bande bei  $1721\text{ cm}^{-1}$  kann der C=O-Valenzschwingung der COOH-Gruppe zugeordnet werden, jene bei  $1211\text{ cm}^{-1}$  der Schwingung der C-O-Einfachbindung der COOH-Gruppe. Im Zuge der Deprotonierung verschwinden beide Banden vollständig.

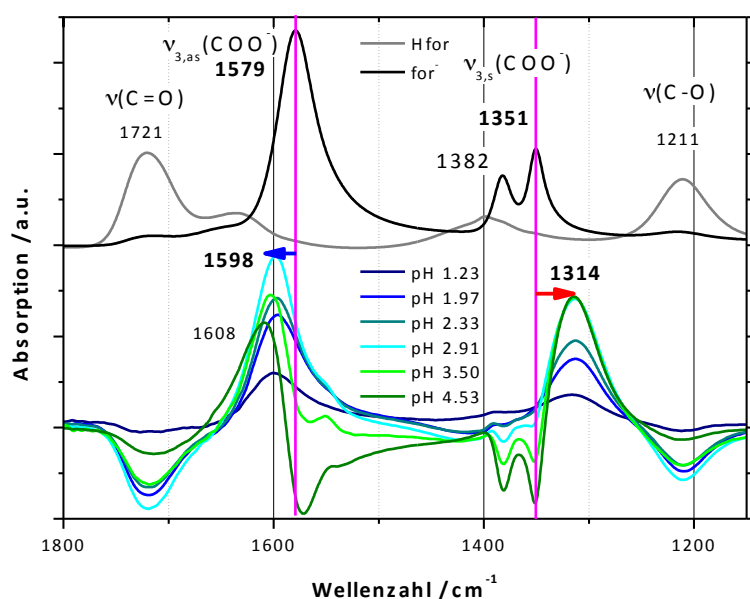


Abbildung 3-16: IR-Spektren der protonierten und deprotonierten Form der Ameisensäure (oben), sowie Differenz-IR Spektren im System U-for (50 mM [U]; 1 M [for]) gegen Ameisensäure (1 M) unter Variation des pH (unten).

Das freie Formiat  $for^-$  (Abb. 3-16, schwarze Linie) zeigt 3 charakteristische Banden. Die Bande bei  $1579\text{ cm}^{-1}$  kann der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $COO^-$ -Gruppe  $\nu_{as}(COO^-)$  zugeordnet werden, die schwächere Bande bei  $1382\text{ cm}^{-1}$  wird durch die C-H-Schwingung verursacht und die Bande bei  $1351\text{ cm}^{-1}$  lässt sich  $\nu_s(COO^-)$  zuordnen. Die

spektrale Aufspaltung der Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe,  $\Delta\nu$ , beträgt  $228\text{ cm}^{-1}$  und ist damit wesentlich höher als bei Acetat ( $137\text{ cm}^{-1}$ ).

Im System U-for entstehen in den Differenz-IR Spektren mit zunehmender Komplexierung (steigendem pH) Banden bei 1598 (blau verschoben) bzw.  $1314\text{ cm}^{-1}$  (rot verschoben). Diese können  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  bzw.  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  der Uranylkomplexe zugeordnet werden. Die spektrale Aufspaltung  $\Delta\nu$  steigt von 228 auf  $284\text{ cm}^{-1}$ . Nach Kakihana et al. (1987) weist eine Erhöhung der spektralen Aufspaltung auf monodentate Koordinierung an das Uranylion hin.

Wie im System U-ac kann auch bei U-for die antisymmetrische Valenzschwingung der Uranyleinheit herangezogen werden, um Konzentrationen der einzelnen auftretenden Komplexe durch FA zu berechnen.

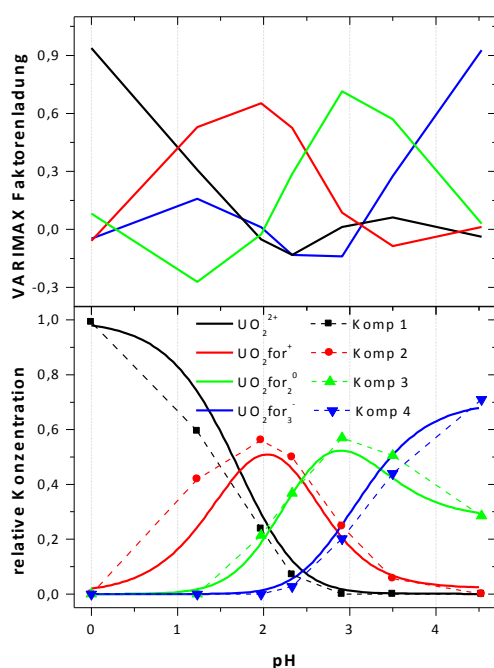


Abbildung 3-17: VARIMAX Faktorenladung (oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen (unten, Punkte) im U-for System anhand der IR-Daten und anhand der thermodynamischen Berechnungen nach Magon et al. (1972) (unten, Linie).

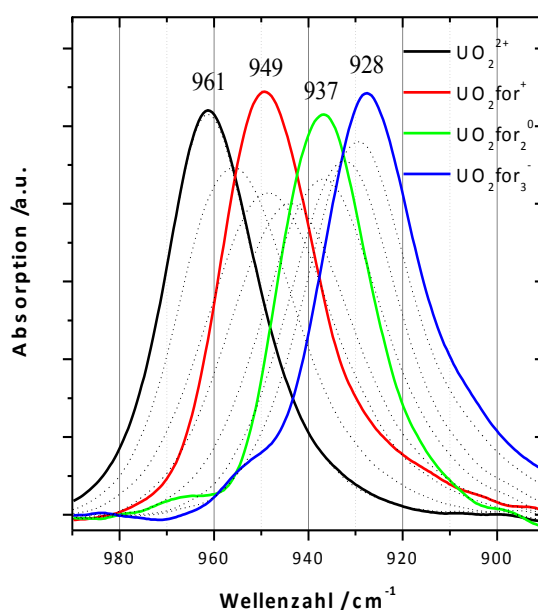
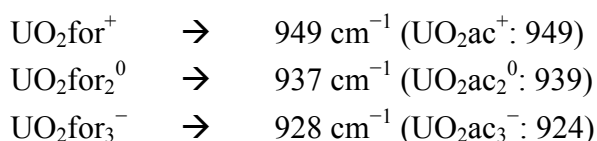


Abbildung 3-18: Mittels FA extrahierte Einzelkomponenten-IR-Spektren (farbige Linien) und aufgenommene IR-Spektren (gepunktet) im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit im System U-for.

Die nach Magon et al. (1972) berechnete Spezierung (Abb. 3-17, durchgezogene Linien) zeigt gute Übereinstimmung mit der durch FA erhaltenen Spezierung (Abb. 3-17, gestrichelte Linien). Die Einzelkomponenten, die den gebildeten Komplexen im System U-for entsprechen (Abb. 3-18), zeigen ähnliche Verschiebungen wie die Komplexe gleicher Stöchiometrie im System U-ac (Abb. 3-5):



Folglich kann anhand der Position von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  keine Aussage über die Art der Koordinierung gemacht werden. Aufgrund des fehlenden Vergleichs mit DFT-Berechnungen ist eine weitergehende Diskussion zur Struktur an dieser Stelle nicht möglich.

### UV/VIS-Spektroskopie

Abbildung 3-19 zeigt die im System U-for aufgenommenen UV/VIS-Spektren. Mit Erhöhung des pH-Wertes wird ein starker Anstieg der Absorption begleitet von einer geringfügigen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 414 nm (Pentaaquauranyl) nach 420 nm (mit Ameisensäure komplexiertes Uran(VI)) beobachtet. Ab pH 1,6 ist zudem die Ausbildung weiterer lokaler Absorptionsmaxima bei 471, und 488 nm zu beobachten. Diese Banden werden dann im Zuge fortschreitender Komplexierung nach 473 bzw. 491 nm verschoben und sind im System U-ac (vgl. Abb. 3-7) als schwach ausgeprägte Schultern sichtbar gewesen. Im Gegensatz dazu sind die im System U-ac bei 445 und 459 nm aufgetretenen sehr starken Banden im System U-for als schwach ausgeprägte Schultern bei 441 und 456 nm feststellbar. Im Bereich zwischen 350 und 380 nm tritt neben einer Absorptionserhöhung und einer Verschiebung um  $\sim 3$  nm keine wesentliche Veränderung ein.

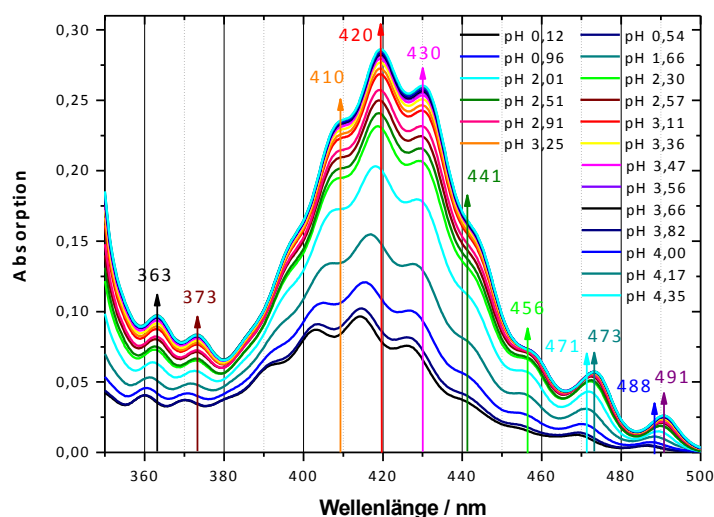


Abbildung 3-19: UV/VIS-Spektren im System U-for (10 mM [U]; 1 M [for]).

Wendet man nun FA auf die Spektren an, so lassen sich 3 starke Komponenten und 1 schwache Komponente isolieren.

Die VARIMAX (Abb. 3-20) der UV/VIS-Daten im System U-for ist stark verrauscht. Dies hängt damit zusammen, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren ab pH  $\sim 2,5$  relativ gering sind, da dort der Anteil des Pentaaquauranylions schon unter 10 % liegt und nur dessen Einzelkomponentenspektrum starke Unterschiede zu den komplexierten Spezies aufweist (Abb. 3-21). Die Unterschiede zwischen den einzelnen komplexierten Spezies beschränken sich hauptsächlich auf die Höhe der Absorption und, wie schon anhand der UV/VIS-Serie (Abb. 3-19) zu erkennen war, auf geringfügige Verschiebungen der Absorptionsmaxima der beiden charakteristischen Banden bei  $\sim 470$  bzw.  $\sim 490$  nm (Abb. 3-21). Im

Unterschied zum U-ac System nimmt die Absorption im globalen Maximum bei  $\sim 420$  nm mit zunehmender Anzahl der koordinierten Liganden weiter zu. Bei U-ac hingegen zeigte der 1:3-Komplex aufgrund seiner höheren Symmetrie schwächere Absorption im Maximum (Abb. 3-9).

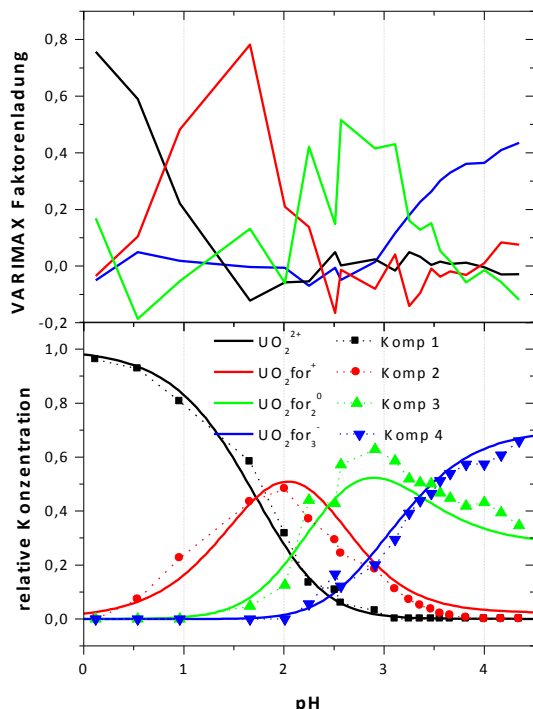


Abbildung 3-20: VARIMAX Faktorenladung (oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen (unten, Punkte) im U-for System anhand der UV/VIS-Daten und anhand der thermodynamischen Berechnungen nach Magon et al. (1972) (unten, Linie).

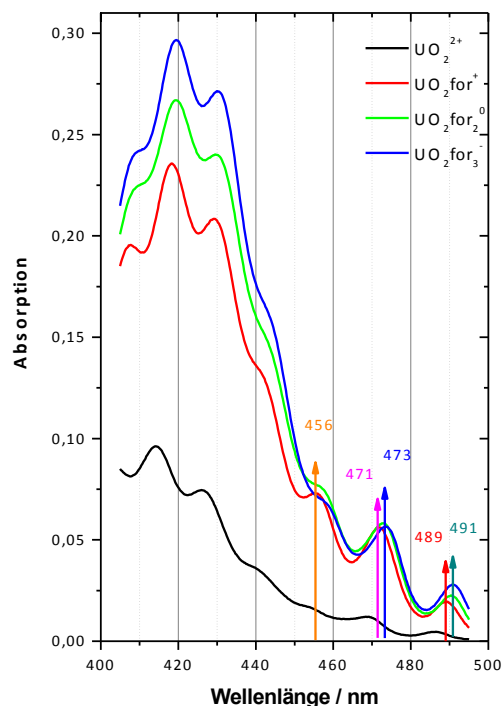


Abbildung 3-21: Einzelkomponenten UV/VIS-Spektren im System U-for.

### EXAFS-Spektroskopie

Abb. 3-22 zeigt die EXAFS-Spektren im System U-for. Die Anpassungen beinhalten einen sehr einfachen Fit, der nur  $\text{O}_{\text{ax}}$ ,  $\text{MS O}_{\text{ax}}$  und  $\text{O}_{\text{eq}}$  berücksichtigt, da diese Beiträge unter den gewählten Bedingungen in jedem wässrigen U(VI)-Spektrum vorhanden sind.



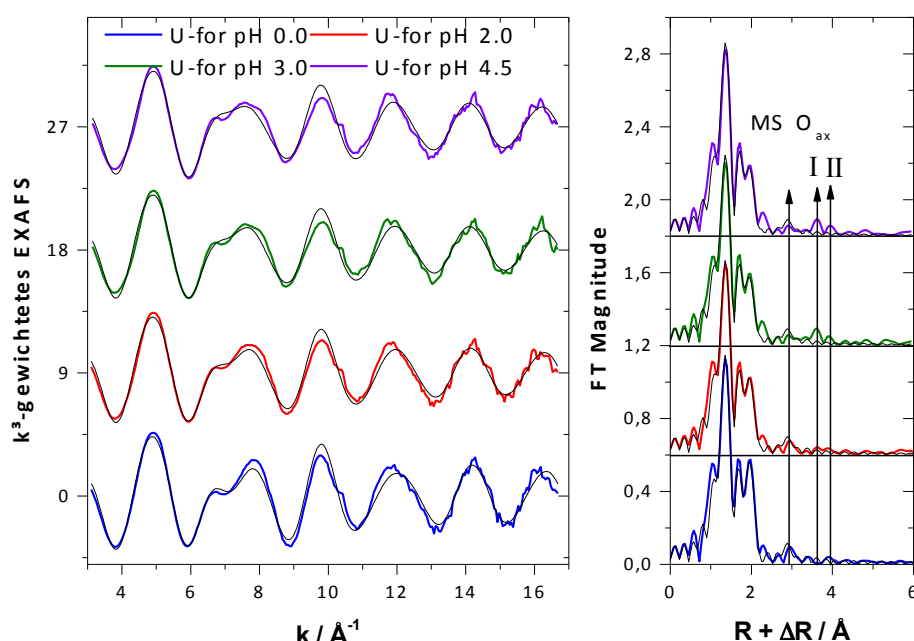


Abbildung 3-22:  $k^3$ -gewichtete EXAFS-Spektren (links) und Fouriertransformierte (rechts) im System U-for.

Tabelle 3-4: EXAFS-Strukturparameter im System U-for.

pH	RS	N	$r / \text{\AA}$	$DW / \text{\AA}^2$
0,0	$O_{ax}$	2*	1,765	0,0013
	$O_{eq}$	5,0	2,409	0,0068
2,0	$O_{ax}$	2*	1,769	0,0017
	$O_{eq}$	4,8	2,402	0,0091
3,0	$O_{ax}$	2*	1,772	0,0018
	$O_{eq}$	4,7	2,397	0,0101
4,5	$O_{ax}$	2*	1,774	0,0017
	$O_{eq}$	4,6	2,389	0,0095

RS: Rückstreuer | MS  $O_{ax}$  an  $O_{ax}$  gekoppelt | \* konstant.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen U-ac und U-for besteht darin, dass die äquatorialen Sauerstoffabstände kürzer werden. Darüber hinaus ist  $DW(O_{eq})$  im Falle der Komplexierung gegenüber dem Pentaquauranyl (pH 0,0) deutlich erhöht. Diese Erhöhung war auch schon bei U-ac festzustellen und hängt damit zusammen, dass die statische Unordnung der  $O_{eq}$ -Schale zunimmt, da Sauerstoffatome von unterschiedlicher Art angebunden werden (Wasser, Formiat). Weiterhin bleibt festzustellen, dass auch beim höchsten pH diese Unordnung erhalten bleibt, die bei U-ac in Folge der Symmetrieerhöhung zurückging. Des Weiteren scheint die Komplexierung keinen Einfluss auf die Koordinationszahl in der  $O_{eq}$ -Schale zu haben, da diese bei  $\sim 5$  verbleibt. Bei den Proben mit pH 3 bzw. pH 4,5 bildet sich bei  $R = 3,6 \text{ \AA}$  (I in Abb. 3-22)

ein deutliches Signal heraus. Ein schwächeres Signal liegt auch bei  $\sim 4 \text{ \AA}$  (II in Abb. 3-22). Dieses schwache Signal wird möglicherweise durch einen leichten Rückstreuer, wie z. B. den MS Pfad des distalen Sauerstoffatoms (vgl. Abb. 3-69, rechts), verursacht. Die wichtigste Frage ist jedoch, was sich hinter dem Signal bei  $3,6 \text{ \AA}$  verbergen könnte.



Folgende Möglichkeiten zur Anpassung bestehen anhand der in Lösung befindlichen Ionen bzw. Moleküle:

- Wechselwirkung mit einem weiteren Uran
- Wechselwirkung mit Chlor ( $\text{HClO}_4$  für pH Einstellung)
- Wechselwirkung mit einem leichten Rückstreuer (Sauerstoff, Kohlenstoff, gegebenenfalls MS-Peak)

Zu 1):

Die Bindungsabstände für U-U-Wechselwirkungen liegen üblicherweise bei einem Abstand von 3,8–4,0 Å [Dimer in Lösung: Allen 1996; Sorptionskomplex: Bargar 2000]. Nach Fourier-Filterung im  $k$ -Bereich von 3,42–3,80 Å<sup>-1</sup> erhält man bei Anpassung des Signals mit einer U-U-Wechselwirkung folgendes Darstellung:

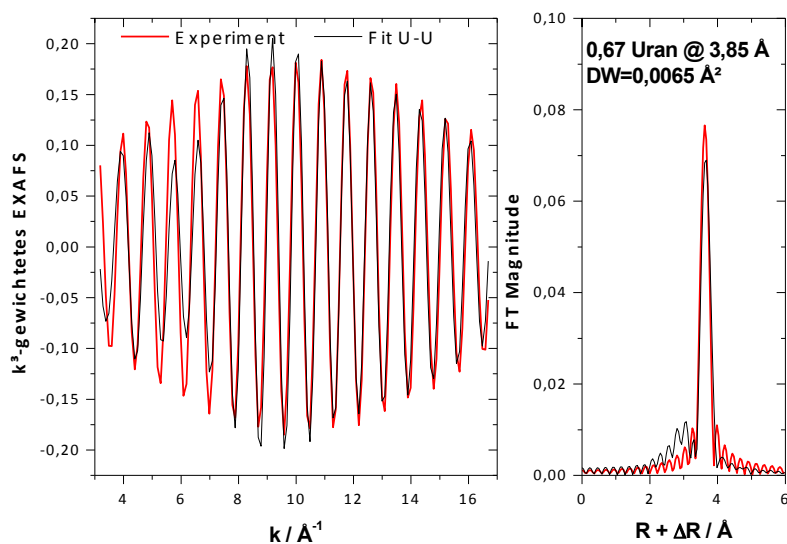


Abbildung 3-23: Fourier gefiltertes Signal bei 3,6 Å im System U-for (pH 4,5) und Anpassung mittels einer Uran-Uran-Wechselwirkung.

Die Anpassung des Signals mittels einer U-U-Wechselwirkung ergibt ein exzellentes Ergebnis (Abb. 3-23). Allerdings hätte eine U-U-Wechselwirkung auch großen Einfluss auf die UV/VIS-Spektren. Die molare Absorption von Mehrkernkomplexen ist mindestens um eine Größenordnung höher als die des Pentaquauranyliums [Meinrath 1997]. Grund für diese Erhöhung der Absorption ist die Aufhebung des Symmetrieverbots der elektronischen Übergänge aufgrund der Aufhebung der Linearität von  $\text{O}_{\text{ax}1}\text{-U-O}_{\text{ax}2}$ , da sich bei Annäherung zweier Uranyleinheiten die axialen Sauerstoffatome voneinander abstoßen. Hier besteht also eine Diskrepanz zwischen den UV/VIS- und EXAFS-Ergebnissen. Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, dass die EXAFS-Proben einige Zeit nach der Probenherstellung gemessen worden sind und somit Veränderungen (wie eine Oligomerisierung) nicht gänzlich ausgeschlossen werden können.

Im Zusammenhang damit wurden weitere UV/VIS-Messungen bei deutlich erhöhtem pH durchgeführt. Bei den Proben mit  $\text{pH} > 5$  traten allerdings schon binnen weniger Stunden Ausfällungen auf. Das Spektrum bei  $\text{pH} 6,33$  zeigt eine deutliche Verschiebung des Maximums auf  $\sim 430 \text{ nm}$  und einen massiven Anstieg der Absorption (Faktor 9). In ähnlicher Art und Weise beobachtete Meinrath et al. (1997) eine Verschiebung des Maximums auf  $429 \text{ nm}$  sowie eine Erhöhung der molaren Absorption um den Faktor 16, verglichen mit dem Pentaquauranylion bei Bildung des trimeren Hydroxokomplexes  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ . Somit sollte es durchaus möglich sein, dass bei der EXAFS-Messung durch Alterung/Veränderung der Proben ein trimerer Uran(VI)-Komplex gebildet wurde, der die beobachtete U-U-Wechselwirkung bei  $3,85 \text{ \AA}$  erklärt.

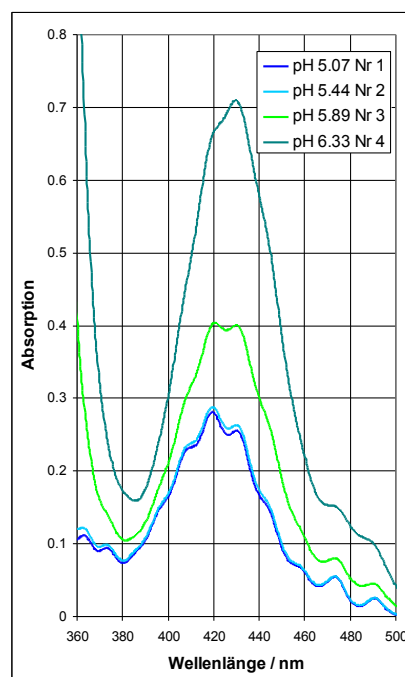


Abbildung 3-24: UV/VIS im System U-for bei sehr hohem pH.

Die anderen beiden Möglichkeiten zur Anpassung des Signals sind im Vergleich zur U-U-Wechselwirkung sehr unwahrscheinlich. Zum einen hat das Perchloration nur eine sehr schwache Neigung zur Komplexierung an das Uranylion und zum anderen ist die Anpassung derart gut, dass ein leichter Rückstreuer kein besseres Ergebnis liefern würde, da die Amplitudenfunktion des leichten Rückstreuers stärker mit zunehmenden  $k$  abnimmt. Funke et al. (2005) konnten mittels Wavelet-Analyse zeigen, dass sich hinter dem Signal sowohl ein leichter als auch ein schwerer Rückstreuer (Uran) verbergen.

### 3.2.3 Zusammenfassung

Die Ameisensäure verhält sich grundlegend unterschiedlich verglichen mit Essigsäure. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass kein +I-Effekt, der durch die Methylgruppe hervorgerufen wird, auf die Carboxygruppe wirkt. Dadurch ändern sich einige Eigenschaften, wie z. B. der  $\text{pK}_s$ , deutlich. Die beiden Schwingungen der Carboxylatbanden zeigen über den kompletten pH-Bereich eine Vergrößerung der Aufspaltung von  $228$  auf  $284 \text{ cm}^{-1}$ . Somit ist nach Kakihana et al. (1987) monodentate Koordinierung nachgewiesen. Die Art der Koordinierung ist anhand des 1:1-Komplexes in Abbildung 3-25 graphisch dargestellt. Nach Anwendung der FA auf die IR-Spektren im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit kann das aufeinanderfolgende Auftreten von 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexen nachgewiesen werden. Die bereits bekannte Speziierung nach Magon et al. (1972) kann nicht nur anhand dieser IR-Daten, sondern auch anhand der UV/VIS-Ergebnisse bestätigt werden. Entsprechend des unterschiedlichen Koordinationsmodus zur Essigsäure unterscheiden sich die UV/VIS-Spektren der Einzelkomponenten deutlich von denen der Essigsäure. Die Ab-

sorption der Einzelkomponentenspektren steigt mit fortschreitender Komplexierung weiterhin an, wohingegen bei U-ac der 1:3-Komplex deutlich verringerte Absorption im Maximum bei ~420 nm zeigte. Die für U-ac typischen sehr starken Banden bei ~430, ~445 und ~460 nm weisen keine relativen Verstärkungen im Vergleich zum Maximum auf. Charakteristisch für U-for und somit die monodentate Koordination sind hingegen zwei Banden bei ~470 und ~490 nm. Die Auswertung der EXAFS-Daten ergibt eine stetige Verringerung von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  von 2,41 auf 2,39 Å. Die beiden Proben bei pH 3,0 und pH 4,5 zeigen ein deutliches Signal bei 3,6 Å in der FT. Dieses kann einer U-U-Wechselwirkung bei einem Bindungsabstand von 3,85 Å zugeordnet werden. Die UV/VIS-Spektren zeigen aber erst bei deutlich höherem pH (pH~5,8) einen Übergang zu oligomeren Spezies. Es wird daher vermutet, dass sich die U-for Komplexe mit der Zeit zu Oligomeren umsetzen können.

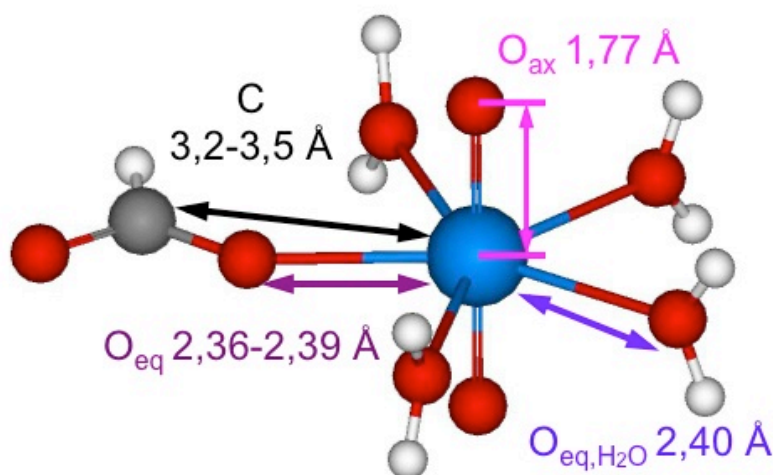
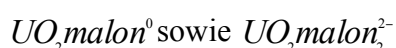


Abbildung 3-25: 1:1-Komplex im System U-for mit Angabe der Abstände der einzelnen Atome zum Uran. (Hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; weiß- Wasserstoff.)

### 3.3 Komplexierung von Uran(VI) mit Malonsäure

#### 3.3.1 Literatur

Das System Uran(VI)-Malonsäure war schon bei zahlreichen Untersuchungen im Fokus des Interesses. In den meisten älteren Arbeiten [Athavale 1967, Rajan 1967, Vanni 1969, di Bernardo 1977] wurden 1:1- und 1:2-Komplexe postuliert, bei denen die Malonsäure jeweils vollständig deprotoniert vorliegt. In die NIST-Datenbank [NIST 1998] fanden also folgende Komplexe Eingang:



Lediglich Vanni et al. (1969) fanden zusätzlich einen gemischten Hydroxokomplex  $\text{UO}_2\text{malonOH}^-$ . In allen erwähnten Arbeiten wurde davon ausgegangen, dass Malonsäure 6-

Ring-Chelatkomplexe mit Uran(VI) bildet, wobei dafür keine spektroskopischen Beweise vorgebracht wurden.

2002 untersuchten Rao et al. das System mittels Potentiometrie und Kalorimetrie und stellten fest, dass sich neben den 1:1- bzw. 1:2-Komplexen auch ein 1:3-Komplex bildet. Ferner wurde das System auch mittels EXAFS untersucht. Dabei konnte für den 1:1-Komplex eine Verkürzung des  $O_{eq}$ -Abstandes von 2,41 Å auf 2,39 Å bei leicht erhöhtem DW und einer Koordinationszahl von 5,2 festgestellt werden. Für den 1:2-Komplex verkürzt sich der mittlere Abstand weiter auf 2,37 Å bei einer Koordinationszahl von 5,7. Die  $O_{eq}$ -Schale des 1:2-Komplexes wurde aufgespalten und dabei 3,9  $O_{eq,1}$  bei 2,34 Å und 1,9  $O_{eq,2}$  bei 2,40 Å angepasst. Daraus wurde geschlussfolgert, dass der 1:1-Komplex eine Koordinationszahl von 5 aufweist und Malonat als 6-Ring koordiniert. Für den 1:2-Komplex wurden eine Koordinationszahl von 6 sowie die Ausbildung zweier 6-Ring-Chelate postuliert. Eine wässrige Lösung, in der der postulierte 1:3-Komplex dominiert, konnte offenbar nicht untersucht werden.

Die Struktur des Feststoffes  $(NH_4)_2[UO_2malon_2] \cdot H_2O_{(s)}$  [Rojas 1979] ist kettenförmig. Jedes Uranyl wird von einem Malonatmolekül als Chelat koordiniert, ein zweites Malonat koordiniert als Chelat zu einem Uran und monodentat zu einem zweiten Uran. Beim chelatierend angebunden Malonat beträgt der  $O_{eq,1}$ -U- $O_{eq,2}$ -Bindungswinkel  $\sim 70^\circ$ . Im Vergleich dazu ist der Bindungswinkel im Trisacetatouranyl(VI)  $\sim 52^\circ$ . In Anbetracht der Bindungswinkel dürfte daher für den von Rao et al. (2002) postulierten 1:3-U-malon-Komplex eine dreifach chelatierende Koordinierung ausgeschlossen sein. Der  $O_{eq}$ -Abstand variierte zwischen 2,33 Å bis 2,41 Å ( $\varnothing$  2,37 Å). Bei dem strukturell ähnlichen Bariumsalz [Bombieri 1980] waren die  $O_{eq}$ -Abstände mit 2,31 bis 2,38 Å ( $\varnothing$  2,35 Å) deutlich niedriger.

## 3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

### UV/VIS-Spektroskopie

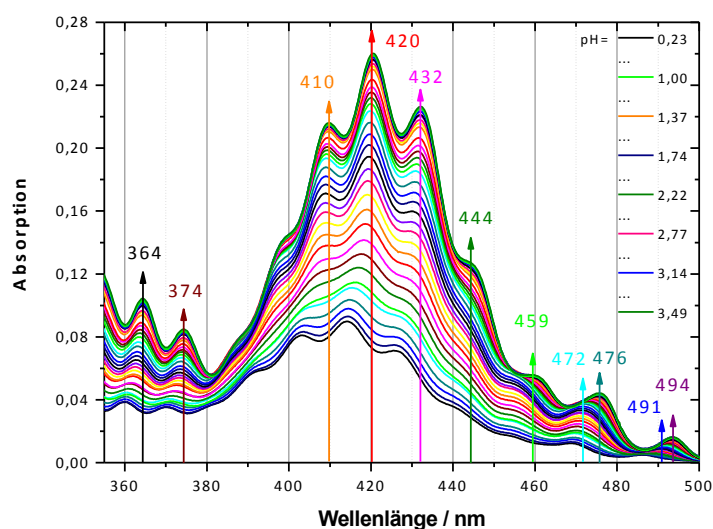


Abbildung 3-26: UV/VIS-Spektren im System U-malon (10 mM [U]; 0,2 M [malon]).

Abbildung 3-26 zeigt die im System Uran(VI)-Malonsäure aufgenommenen UV/VIS-Spektren. Mit Erhöhung des pH-Wertes wird ein starker Anstieg der Absorption, begleitet von einer geringfügigen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 414 nm (Pentaaquauranyl) nach 420 nm (mit Malonsäure komplexiertes Uran(VI)), beobachtet. Ab pH 1,0 ist zudem die Ausbildung weiterer lokaler Absorptionsmaxima bei 472 und 491 nm zu beobachten. Diese verschieben dann im Zuge fortschreitender Komplexierung nach 476 bzw. 494 nm. In ähnlicher Art und Weise waren diese Banden auch im System U-for sichtbar (Abb. 3-19), wohingegen sie im System U-ac (vgl. Abb. 3-7) nur schwach ausgeprägte Schultern waren. Weiterhin sind die im System U-ac bei 445 und 459 nm aufgetretenen sehr starken Banden im System U-malon gut ausgeprägte Schultern. Der Bereich zwischen 350 und 380 nm ist durch Zunahme der Absorption und eine Verschiebung der beiden Absorptionsmaxima des Pentaaquauranylions bei 360 sowie 370 nm um  $\sim 4$  nm gekennzeichnet. Außerdem sind die Maxima bei 364 sowie 374 nm etwas stärker ausgeprägt als beim Pentaaquauranyl.

Insgesamt bestehen Ähnlichkeiten zwischen den Serien U-malon und U-for, sowie deutliche Unterschiede zu U-ac, besonders das Signal bei 445 und 459 nm betreffend. Außerdem ist speziell bei der Bande um  $\sim 470$  nm der Übergang zwischen zwei komplexierten Spezies sichtbar. Folglich dürfte im mittleren pH-Bereich dieser Serie eine Spezies dominieren.

### Faktorenanalyse der UV/VIS-Spektren

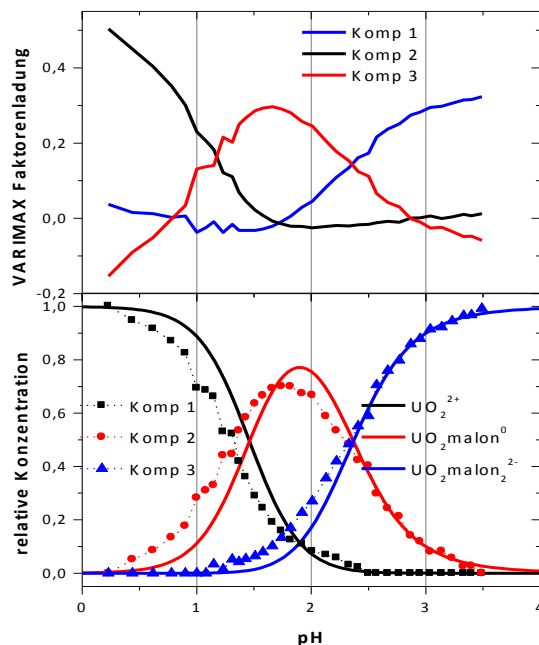


Abbildung 3-27: VARIMAX Faktorenladung (oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen (unten, Punkte) im U-malon System anhand der UV/VIS-Daten und anhand der thermodynamischen Berechnungen nach Rajan (1967) (unten, Linie).

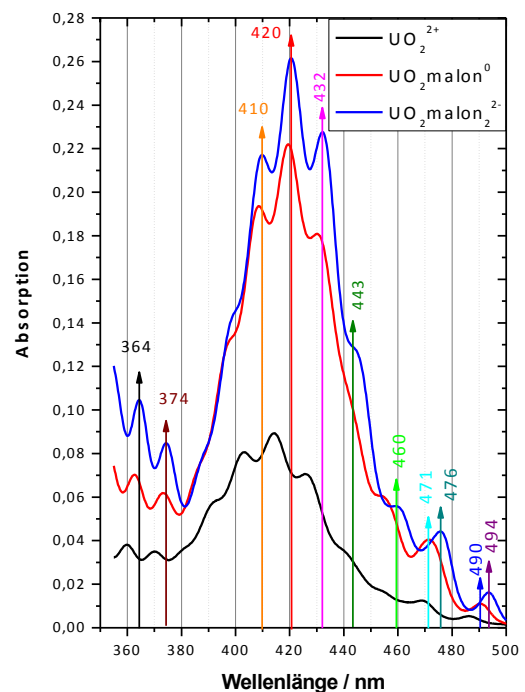


Abbildung 3-28: Einzelkomponenten UV/VIS-Spektren im System U-malon.

Die mittels UV/VIS und FA bestimmte Spezierung stimmt bis auf eine leichte pH-Verschiebung im Falle des Pentaquaauranyliums und des 1:1-Komplexes um 0,2 pH-Einheiten mit der aus Literaturwerten berechneten Spezierung überein (Abb. 3-27). Ähnlich wie im System U-for (Abb. 3-20 und 3-21) nimmt auch im System U-malon (Abb. 3-27 und 3-28) die Absorption mit steigender Anzahl koordinierender Liganden zu. Dies stellt einen Gegensatz dieser beiden Systeme mit dem System U-ac dar, bei dem die Absorption beim Übergang zum 1:3-Komplex abnimmt (Abb. 3-9).

### EXAFS-Spektroskopie

Die Ergebnisse der UV/VIS-Spektroskopie sowie die Berechnung anhand thermodynamischer Daten [Rajan 1967] wiesen darauf hin, dass man sowohl den 1:1- als auch den 1:2-Komplex als dominierende Spezies in Lösung erhalten kann. Dadurch ist es ausreichend einzelne gemessene EXAFS-Spektren zu untersuchen, ohne auf FA zurückzugreifen. Die genauen Präparationsbedingungen (c, pH) sind im Kapitel 6 dargelegt. Bei der Probe „Mix“ wurde der pH so gewählt, dass etwa zu gleichen Teilen 1:1- und 1:2-Komplex nebeneinander vorliegen.

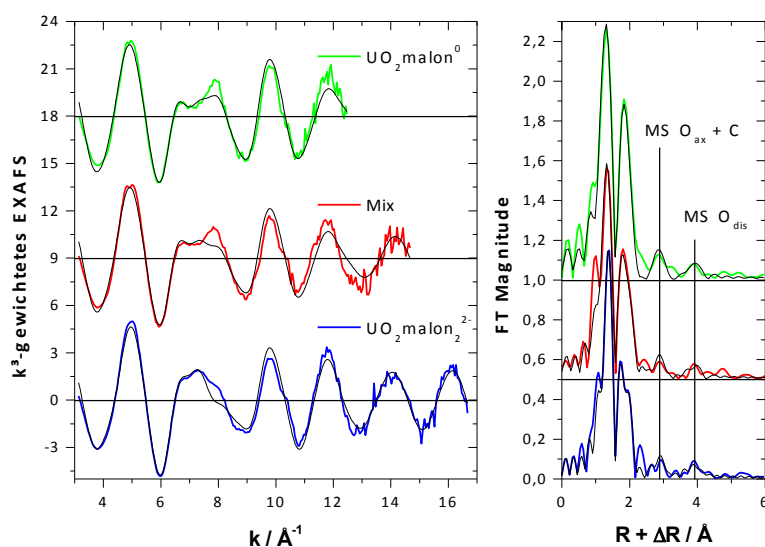


Abbildung 3-29: Aufgenommene (farbig) EXAFS-Spektren (links) und deren Fourier Transformaten (rechts) im System U-malon, sowie die Anpassungen mittels *shell-fit* (schwarz).

Abb. 3-29 zeigt die EXAFS-Spektren im System U-malon. Neben dem typischen Verlauf der FT ist besonders ein Signal bei  $\sim 3,9 \text{ \AA}$  (nicht korrigiert um die Phasenverschiebung) in allen Spektren auffällig. Eine U-U-Wechselwirkung an dieser Stelle ist zwar möglich, aber der zu erwartende U-U-Abstand wäre mit ca.  $4 \text{ \AA}$  sehr hoch und die UV/VIS-Daten zeigen keine Auffälligkeiten, die auf eine Bildung von Oligomeren hindeuten würden. Folglich sollte es sich um einen recht weit entfernten leichten Rückstreuer handeln. Im Fit wurde daher unter Annahme einer chelatartigen Anbindung (vgl. Abb. 3-30) das Sauerstoffatom der Malonsäure herangezogen, welches nicht direkt an Uran bindet ( $O_{\text{dis}}$ ). Abhängig vom Winkel zwischen

den beiden an Uran bindenden Sauerstoffatomen kann sich ein nahezu kollinearer Mehrfachstrepfad ( $\text{U-O}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{dis}}\text{-U}$ , Abb. 6-13) ausbilden.

Tabelle 3-5: EXAFS-Strukturparameter im System U-malon.

Probe	$\text{O}_{\text{ax}}$		$\text{O}_{\text{eq}}$			C			$\text{O}_{\text{dis}}$		
	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>
$\text{UO}_2\text{malon}^0$	1,768	0,0018	5,1	2,390	0,0067	2,8	3,44	0,01*	2,8/	4,62	0,01*
Mix	1,772	0,0022	5,1	2,379	0,0074	2,6	3,43	0,01*	2,6/	4,60	0,01*
$\text{UO}_2\text{malon}_2^{2-}$	1,781	0,0013	4,8	2,357	0,0067	3,2	3,44	0,01*	3,2/	4,59	0,01*

MS  $\text{O}_{\text{ax}}$  an  $\text{O}_{\text{ax}}$  gekoppelt |  $\text{O}_{\text{dis}}$  beinhaltet SS  $\text{O}_{\text{dis}}$ , MS  $\text{U-O}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{dis}}\text{-U}$  und MS  $\text{U-O}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{dis}}\text{-O}_{\text{eq}}\text{-U}$  | \* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers.

Besonders auffällig bei den gefitteten Parametern ist, dass  $\text{O}_{\text{eq}}$  in jedem Fall einen sehr geringen DW von etwa 0,0067 Å<sup>2</sup> aufweist (Tab. 3-5). Dies entspricht dem Wert, der für das Pentaquauranylion im System U-ac (0,0067 Å<sup>2</sup>; Tab. 3-3) und im System U-for (0,0068 Å<sup>2</sup>; Tab. 3-4) erhalten worden ist. Es ist daher davon auszugehen, dass die im Ligandkomplex verbliebenen koordinierenden Wassermoleküle einen ähnlichen Abstand zum Zentralatom wie die Sauerstoffatome der angebundenen Carboxygruppen aufweisen. Weiterhin kann festgestellt werden, dass sich der mittlere  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstand mit zunehmender Komplexierung deutlich verkürzt. Dies stellt einen klaren Hinweis auf monodentate Komplexierung dar, bzw. auf die Ausbildung eines Chelatringes. Weiterhin gibt es auch Hinweise auf Kohlenstoff bei ~3,44 Å. Die Koordinationszahl in der äquatorialen Schale scheint für alle Komplexe im System U-malon fünf zu sein. Dies ist im Einklang mit dem in Feststoffen gemessenen  $\text{O}_{\text{eq},1}\text{-U-O}_{\text{eq},2}$ -Bindungswinkel in Höhe von ~70°, der dem Bindungswinkel des Pentaquauranylions von 72° sehr nahe kommt, und daher die Ausbildung des Chelatringes weder Platz für einen zusätzlichen Liganden schafft, noch einen Platz durch einen höheren Raumanspruch blockiert.

### 3.3.3 Zusammenfassung

Im System U-malon bilden sich unter den untersuchten Bedingungen 1:1- und 1:2-Komplexe aus. Der Koordinationsmodus entspricht wie in der älteren Literatur angenommen und später von Rao et al. (2002) mittels EXAFS gezeigt einem 6-Ring-Chelat (vgl. Abb. 3-30). Die UV/VIS-Spektren der erhaltenen Einzelkomponenten sind denen im System U-for sehr ähnlich. Charakteristisch sind wie bei U-for zwei Banden bei ~470 bzw. ~490 nm, wobei sich diese mit dem Übergang von 1:1- zu 1:2-Komplex sichtbar verschieben. Die für U-ac charakteristischen Banden bei ~445 und ~460 nm sind lediglich Schultern. Die EXAFS-Ergebnisse entsprechen grundsätzlich denen von Rao et al. (2002). Allerdings kann festgestellt werden, dass die Koordinationszahl für alle Komplexe 5 ist. Eine deutliche Verringerung von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  sowie das Auftreten eines schwachen Kohlenstoffsignals bei ~3,44 Å beweisen die Koordinierung im Sinne eines Chelats.



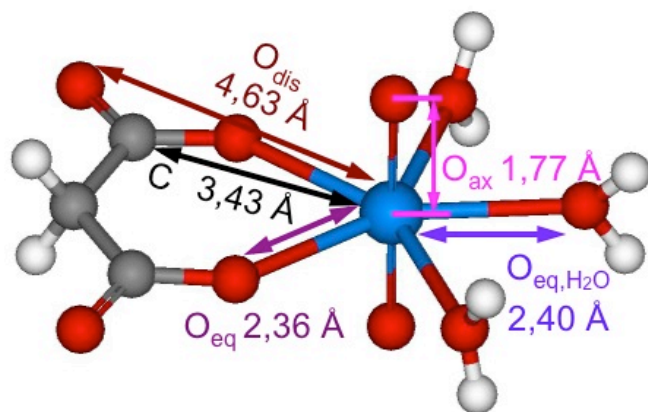


Abbildung 3-30: 1:1-Komplex im System U-malon mit Angabe der Abstände der einzelnen Atome zum Uran. (Hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; weiß- Wasserstoff.)

## 3.4 Komplexierung von Uran(VI) mit Maleinsäure

### 3.4.1 Literatur

Das System Uran(VI)-Maleinsäure war nur sehr selten im Fokus von Untersuchungen zur Komplexierung. Mittels potentiometrischer Titration fanden Rajan et al. (1967) lediglich einen 1:1-Komplex, bei dem die Maleinsäure vollständig deprotoniert vorliegt.



Es konnte kein 1:2-Komplex wie in den Systemen U-suc und U-malon gefunden werden. Dies könnte allerdings der Tatsache geschuldet sein, dass die Ligandkonzentration maximal doppelt so hoch wie die Urankonzentration war.

In der Struktur des Feststoffes  $[UO_2malei] \cdot KHmalei_{(s)}$  [Bombieri 1981] treten chelatierende und monodentat an Uran gebundene Maleinsäuregruppen auf. Jedes Uranyl wird von einem Maleinatmolekül als Chelat koordiniert, welches wiederum monodentat an zwei weitere Uranylgruppen koordiniert. Der  $O_{eq,1}$ -U- $O_{eq,2}$ -Bindungswinkel des chaltierenden Maleinat beträgt  $\sim 71^\circ$ , vergleichbar mit dem von Malonat ( $\sim 70^\circ$ , [Rojas 1979]). Daher ist davon auszugehen, dass die Koordinationszahl von 5 erhalten bleibt, und maximal zwei Liganden an Uran(VI) anbinden. Der  $O_{eq}$ -Abstand variierte zwischen 2,37 Å bis 2,43 Å ( $\varnothing$  2,40 Å). Der Abstand zum Kohlenstoff der chelatartig koordinierten Carboxygruppe betrug 3,36 Å bis 3,42 Å und 3,85 Å bis 3,89 Å für die beiden fernen Kohlenstoffatome der Methingruppen ( $=CH-$ ) der.

### 3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Auch hier soll wiederum mit den Untersuchungen anhand der UV/VIS-Spektroskopie begonnen werden, da nicht ausreichend IR-Spektren aufgenommen wurden, um eine Speziierung ableiten zu können. Die Anwendung der IR-Spektroskopie soll in diesem System nur die Interpretation der Ergebnisse bestätigen.



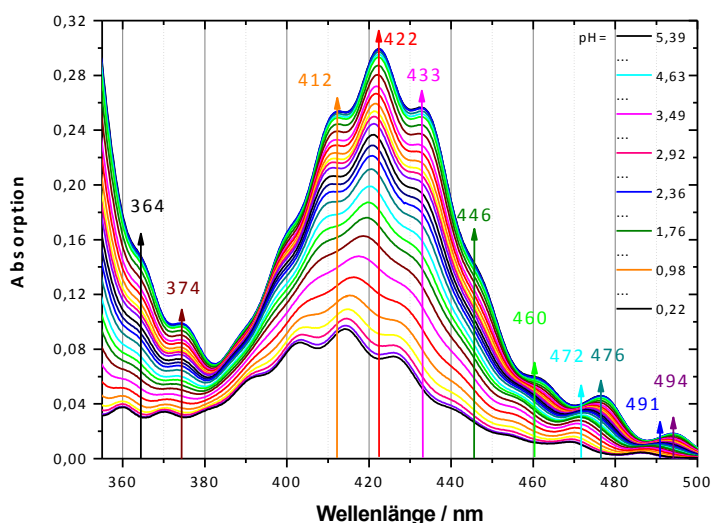
**UV/VIS-Spektroskopie**

Abbildung 3-31: UV/VIS-Spektren im System U-malei (10 mM [U], 0,25 M [malei]).

Abbildung 3-31 zeigt die im System Uran(VI)-Maleinsäure aufgenommenen UV/VIS-Spektren. Mit Erhöhung des pH-Wertes wird ein starker Anstieg der Absorption begleitet von einer geringfügigen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 414 nm (Pentaaquauranyl) nach 422 nm (mit Maleinsäure komplexiertes Uran(VI)) beobachtet. Ab pH 1,2 ist zudem die Ausbildung weiterer lokaler Absorptionsmaxima bei 472 und 491 nm zu beobachten. Mit Erhöhung des pH-Wertes und der damit fortschreitenden Komplexierung verschieben sich diese Banden nach 476 bzw. 494 nm. Das Verhalten ähnelt stark dem System U-malon (Abb. 3-26). Nur erfolgt dort die Verschiebung des Hauptmaximums nach 420 nm statt 422 nm. Im Vergleich zum System U-ac (vgl. Abb. 3-7) ist anzumerken, dass sich dort bei 445 nm und 459 nm starke Banden ausbilden, welche hier weitestgehend fehlen.

Die Spektren der Serien U-malei und U-malon sind fast deckungsgleich. Im Speziellen ist, wie schon bei U-malon beobachtet, bei der Bande um ~470 nm ein Übergang zwischen zwei komplexierten Spezies sichtbar. Dies ist daran erkennbar, dass die Positionen der Banden schon in der Serie der Mischungen (Abb. 3-31) hinreichend genau zugewiesen werden können.

**Faktorenanalyse UV/VIS**

Die mittels UV/VIS und FA bestimmte Speziierung stimmt gut mit der mittels des Programms pHab berechneten Speziierung überein (Abb. 3-32). Ähnlich wie im System U-for (Abb. 3-20 und 3-21) und im System U-malon (Abb. 3-27 und 3-28) nimmt die Absorption mit steigender Anzahl koordinierender Liganden zu. Hingegen ist im System U-ac (Abb. 3-9) die Absorption von 1:1- und 1:2-Komplex nahezu konstant und weiterhin sinkt die Absorption beim Übergang zum 1:3-Komplex deutlich. Die Einzelkomponentenspektren von U-malon (Abb. 3-28) und U-malei (Abb. 3-32) sind fast identisch. Daher kann angenommen werden, dass der Koordinationsmodus identisch ist, und somit chelatartige Koordinierung beider Carboxygruppen unter Ausbildung eines 7-Ring-Chelats auftritt.

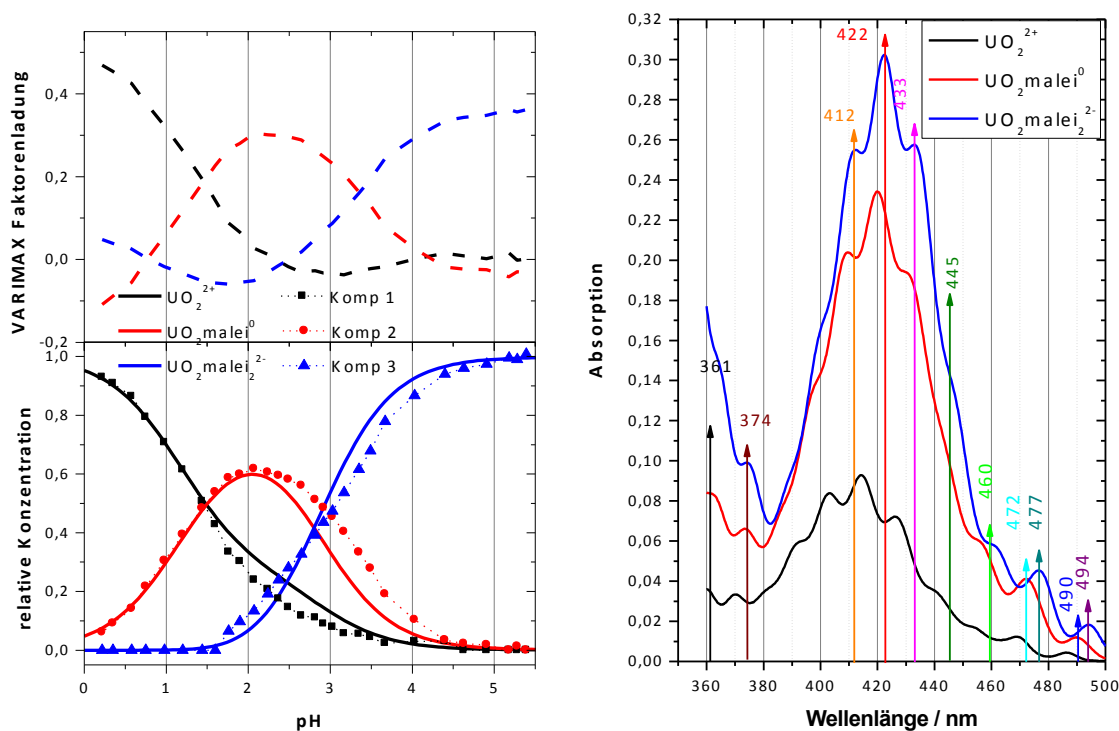


Abbildung 3-32: VARIMAX Faktorenladung (links, oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen (links, unten, Punkte) im U-malei System anhand der UV/VIS-Daten im Vergleich zu Berechnungen mittels pHab (links, unten, Linie) und Einzelkomponenten UV/VIS-Spektren im System U-malei (rechts).

## IR-Spektroskopie

Die IR Spektroskopie soll im Folgenden dazu dienen, um zu überprüfen, ob aus der großen Ähnlichkeit der UV/VIS-Spektren in den Serien U-malei und U-malon geschlossen werden kann, dass der gleiche Koordinationsmodus vorliegt. Die bei chelatartiger Koordination gebildeten 7-Ringe gelten allerdings i. A. als weniger stabil im Vergleich zu 5- und 6-Ringen.

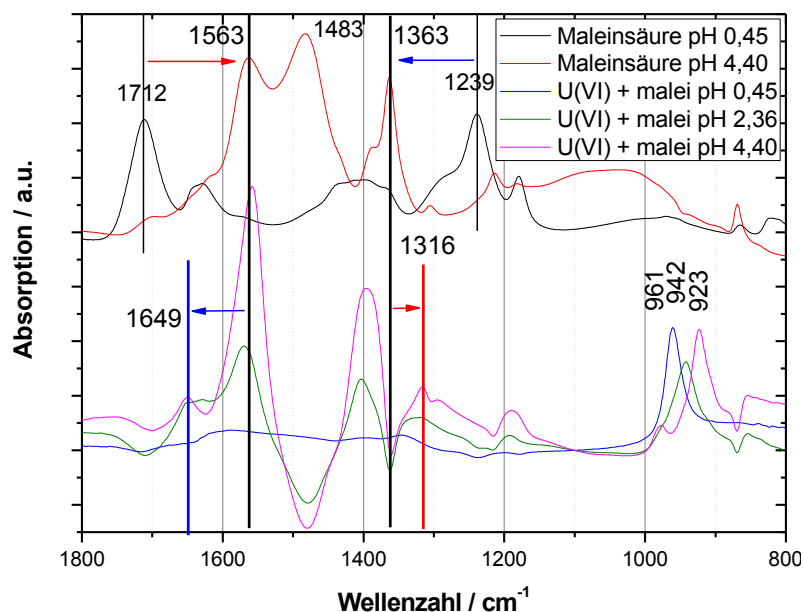


Abbildung 3-33: IR-Spektren der Maleinsäure (oben) und Differenz-IR Spektren im System U-malei (40 mM [U], 250 mM [malei]) gegen Maleinsäure (250 mM) unter Variation des pH (unten).

Die protonierte Maleinsäure weist die typische  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$  bei  $1712\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{C-O})$  bei  $1239\text{ cm}^{-1}$  auf. Im Verlauf der Deprotonierung verschwinden beide Banden und gehen in  $\nu_{\text{as}}(\text{C=OO})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{C=OO})$  bei  $1563\text{ cm}^{-1}$  respektive  $1363\text{ cm}^{-1}$  über.

Während der Komplexierung mit Uran(VI) tritt eine Blauverschiebung von  $\nu_{\text{as}}(\text{C=OO})$  nach  $1649\text{ cm}^{-1}$  auf, während  $\nu_{\text{s}}(\text{C=OO})$  nach  $1316\text{ cm}^{-1}$  rot verschoben wird. Durch das Ansteigen der spektralen Aufspaltung  $\Delta\nu$  von  $200\text{ cm}^{-1}$  auf  $333\text{ cm}^{-1}$ , ist nach Kakihana et al. (1987) eine monodentate Koordinierung der Carboxylatgruppe nachgewiesen. Es bilden sich also entweder tatsächlich monodentate Komplexe oder Chelatkomplexe, wobei Letzteres wahrscheinlicher ist.

### EXAFS-Spektroskopie

Die Ergebnisse der UV/VIS- und IR-Spektroskopie weisen darauf hin, dass man den 1:1-Komplex als Gemisch mit einem Anteil von bis zu 60 % erhalten kann und nur der 1:2-Komplex als dominierende Spezies in Lösung erhalten werden kann. Daher sollte berücksichtigt werden, dass der 1:1-Komplex nicht als reine Spezies vorliegt und somit durch Vermischung mit anderen Spezies inkonsistente Ergebnisse beim einfachen *shell-fit* entstehen können. Entsprechend der Ergebnisse der IR-Spektroskopie weisen 1:1- und 1:2-Komplex den gleichen Koordinationsmodus auf, somit dürften die Einflüsse dieser Vermischung nicht so störend sein.

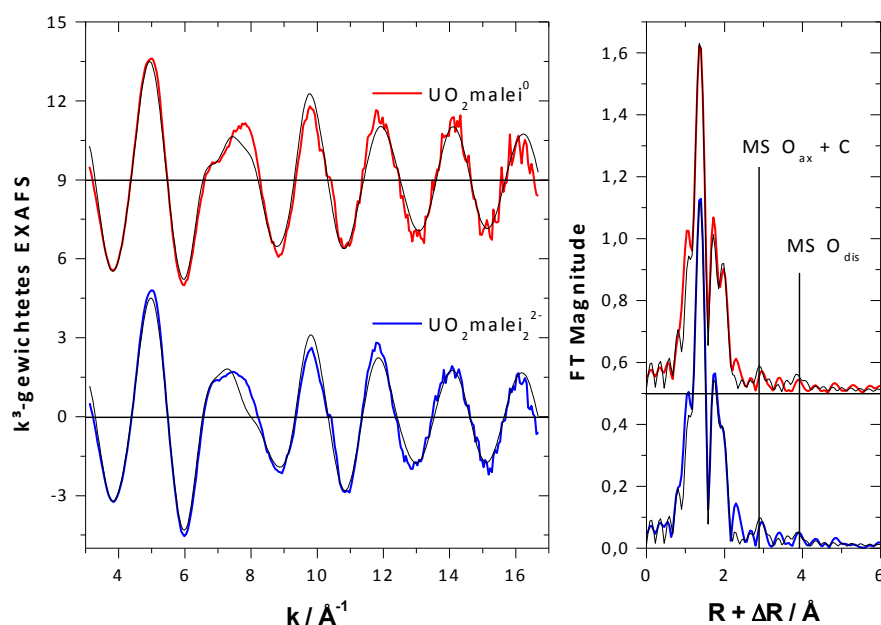


Abbildung 3-34: Aufgenommene (farbig) EXAFS-Spektren (links) und deren Fourier Transformierte (rechts) im System U-malei, sowie die Anpassungen mittels *shell-fit* (schwarz).

Abb. 3-34 zeigt die EXAFS-Spektren im System U-malei. Vergleichbar mit U-malon (Abb. 3-29) ist auch hier ein Signal bei  $\sim 3,9\text{ \AA}$  (nicht korrigiert um die Phasenverschiebung) in allen Spektren auffällig, welches wiederum dem distalen Sauerstoffatom der Carboxygruppe (vgl. Abb. 3-35) zugeordnet wird.

Tabelle 3-6: EXAFS-Strukturparameter im System U-malei.

Probe	O <sub>ax</sub>		O <sub>eq</sub>			C			O <sub>dis</sub>		
	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>
UO <sub>2</sub> malei <sup>0</sup>	1,774	0,0013	5,2	2,395	0,0097	3,3	3,57	0,015*	3,3/	4,59	0,015*
UO <sub>2</sub> malei <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1,778	0,0014	4,8	2,359	0,0081	2,5	3,51	0,015*	2,5/	4,57	0,015*

MS O<sub>ax</sub> an O<sub>ax</sub> gekoppelt | O<sub>dis</sub> beinhaltet SS O<sub>dis</sub>, MS U-O<sub>eq</sub>-O<sub>dis</sub>-U und MS U-O<sub>eq</sub>-O<sub>dis</sub>-O<sub>eq</sub>-U | \* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers.

Besonders beim 1:2-Komplex ist eine deutliche Verkürzung von r(U-O<sub>eq</sub>), gegenüber dem Pentaquauranyl, auf 2,36 Å (Tab. 3-6) festzustellen. Zum Vergleich lieferte auch der 1:2-Komplex von U-malon einen r(U-O<sub>eq</sub>) von 2,36 Å (Tab. 3-5) bzw. 2,37 Å (Literatur [Rao 2002]). Im Unterschied zu U-malon ist der DW(O<sub>eq</sub>) leicht erhöht (gegenüber dem Pentaquauranyl, vgl. dazu Tab. 3-3) anstatt konstant zu bleiben. Eine mögliche Erklärung ergibt sich bei Betrachtung der Größe des Moleküls. Während bei U-malon das Kohlenstoffgerüst noch in der Ebene der äquatorialen Schale liegt (vgl. Kristallstruktur [Rojas 1979]), weist es bei U-malei einen Torsionswinkel von ca. 40° auf (Kristallstruktur [Bombieri 1981]). Unter der Annahme, dass der wassergelöste Komplex ebenfalls einen deutlichen Torsionswinkel aufweist, kann sich eine erhöhte Unordnung in der äquatorialen Schale ergeben. r(U-C) ist mit 3,51 Å (1:2-Komplex, Tab. 3-6, Anm.: Der Abstand Kohlenstoffs im 1:2-Komplex ist als deutlich genauer als beim 1:1-Komplex anzusehen, da N(C) deutlich größer ist.) in dem Bereich, den man für größere Ringe erwartet (Uran-Maleinsäure: 3,36–3,42 Å [Bombieri 1981], Uran-Malonsäure: 3,39–3,44 Å [Rojas 1979]).

Die aufgenommen EXAFS-Spektren und die mittels *shell-fit* erhaltenen Strukturparameter sind in den Systemen U-malon und U-malei sehr ähnlich. Im Besonderen die deutliche Verkürzung von r(U-O<sub>eq</sub>) gegenüber dem Pentaquauranyl sprechen für eine monodentate bzw. chelatartige Koordinierung. Im Feststoff liegt der O<sub>eq,1</sub>UO<sub>eq,2</sub>-Bindungswinkel bei etwa 70°. Sofern dieser Bindungswinkel auch in Lösung bestand hat, ist von einer 5-fach Koordinierung auszugehen, da nur ein deutlich verringerter Bindungswinkel gegenüber dem Pentaquauranyl (72°) den zusätzlichen Platz für ein sechstes koordiniertes Sauerstoffatom schaffen würde.

Zum 1:1-Komplex sind konkrete Aussagen hingegen schwer zu treffen. r(U-O<sub>eq</sub>) ist geringfügig auf 2,39 Å verkürzt und DW(O<sub>eq</sub>) deutlich auf 0,0097 Å<sup>2</sup> erhöht, was in diesem Fall auf die Anwesenheit mehrerer verschiedener Spezies in Lösung hindeuten könnte: Pentaquauranyl, 1:1- und 1:2-Komplex. Der 1:1-Komplex kann unter den gegebenen Bedingungen nur maximal einen Anteil von ca. 60 % erreichen (vgl. Abb. 3-32).

### 3.4.3 Zusammenfassung

Das Verhalten der Maleinsäure scheint dem der Malonsäure sehr zu ähneln. Insbesondere die UV/VIS-Spektren sind nahezu identisch. Lediglich die Verschiebung des absoluten Maximums der Absorption auf 422 nm ist unterschiedlich zu U-malon (420 nm). Ansonsten deuten die beiden kleineren Banden bei ~470 und ~490 nm wiederum auf eine monodentate oder chelatartige Koordinierung. Das ähnliche Verhalten zu U-malon ist überraschend, da im Falle eines gleichen Koordinationsmodus ein 7-Ring-Chelat (Abb. 3-35) gebildet wird, und Ringe mit mehr als 6 Gliedern als wenig stabil gelten. Die besondere Stabilität des Maleinatchelats ergibt sich daraus, dass die Doppelbindung die freie Drehbarkeit der mittleren C-C-Bindung verhindert und die Maleinsäure somit in der für die chelatartige Koordinierung notwendige cis-Konfiguration festhält. Die IR-Spektroskopie konnte auch bestätigen, dass die Carboxygruppen monodentat (Anmerkung: IR unterscheidet nicht zwischen monodentat und Chelat.) anbinden, da sich die spektrale Aufspaltung  $\Delta\nu$  von  $200\text{ cm}^{-1}$  auf  $333\text{ cm}^{-1}$  erhöht hat. Auch anhand der EXAFS-Spektroskopie kann die chelatartige Koordinierung bestätigt werden. Der U-O<sub>eq</sub> Abstand verringert sich deutlich auf 2,36 Å (1:2-Komplex) und Kohlenstoff kann bei einem Abstand von 3,51 Å angepasst werden.

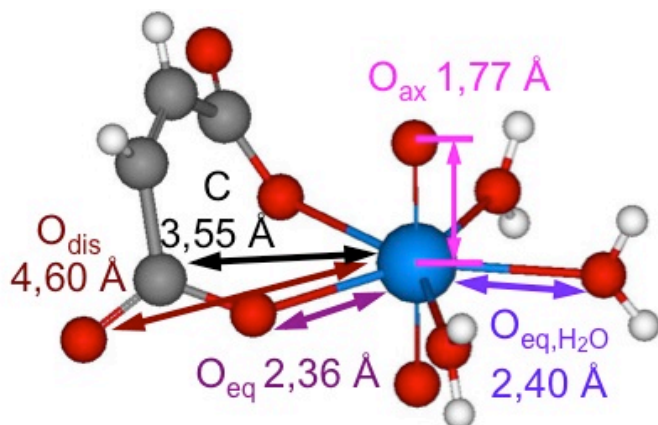


Abbildung 3-35: 1:1-Komplex im System U-malei mit Angabe der Abstände der einzelnen Atome zum Uran. (Hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; weiß- Wasserstoff.)

## 3.5 Komplexierung von Uran(VI) mit Weinsäure

### 3.5.1 Literatur

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten organischen Säuren zeichnet sich die Weinsäure dadurch aus, dass sie mehrere Enantiomere aufweist. Neben der häufig vorkommenden „natürlichen“ L-(+)-Weinsäure, gibt es noch die seltene „unnatürliche“ D-(-)-Weinsäure sowie die in der Natur nicht vorkommende meso-Weinsäure.

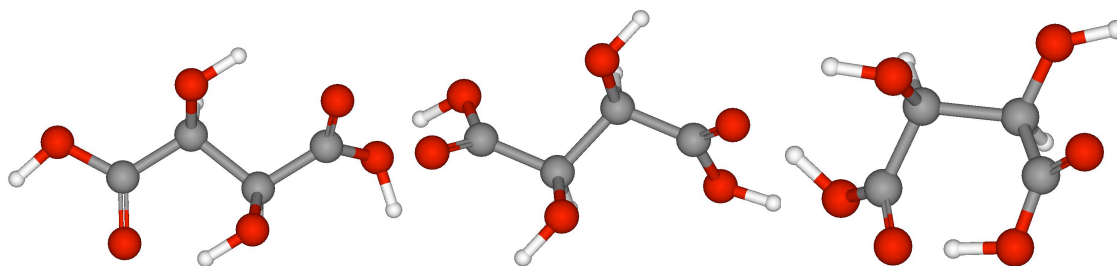
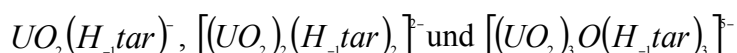


Abbildung 3-36: Räumliche Darstellung der Enantiomeren der Weinsäure: D-(-)-Weinsäure (links), L-(+)-Weinsäure (mittig) und meso-Weinsäure (rechts).

Abgesehen vom optischen Drehsinn unterscheiden sich D- und L-Form hinsichtlich der meisten chemisch physikalischen Parameter (Schmelzpunkt, Löslichkeit,  $pK_s$ , etc.) nicht. Meso-Weinsäure zeigt hingegen anderes Verhalten (u. A. Schmelzpunkt, Löslichkeit,  $pK_s$ ). Außer diesen drei Formen hat die sogenannte „Traubensäure“, das racemische Gemisch aus D- und L-Form, eine gewisse Bedeutung.

Nach Feldman et al. (1960) entstehen im System U-tar tridentate Monomere, Dimere und Trimere mit folgenden Summenformeln:



Im pH-Bereich von pH 2–4 besteht zwischen Monomer und Dimer ein pH unabhängiges Gleichgewicht, das sehr weit auf die Seite des Dimers verschoben ist. Das Trimer bildet sich ab pH 4 aus dem Dimer. Die Trimerbildung (3:2- und 3:3-Chelate) ist bei pH 7 vollständig abgeschlossen, wobei bei größerem Ligandüberschuss ausschließlich 3:3-Chelate gebildet werden. Feldman et al. (1960) stellten fest, dass D- und L-Weinsäure in gleicher Weise mit Uranyl reagieren, wohingegen die Komplexe mit meso-Weinsäure weniger stabil sein müssen, da es bei äquimolarem Einsatz von Uranyl und meso-Weinsäure bereits bei pH 3 zu Ausfällungen kam und Uranyl mit D-Weinsäure bis pH 11 gelöst bleibt. Für das Dimer wurden verschiedene Strukturen vorgeschlagen:

- Uranyleinheiten über 2 OH-Gruppen verknüpft (siehe Abb. 3-37)
- Uranyleinheiten über deprotonierte, alkoholische OH-Gruppen der Weinsäure verknüpft (siehe Abb. 3-38)

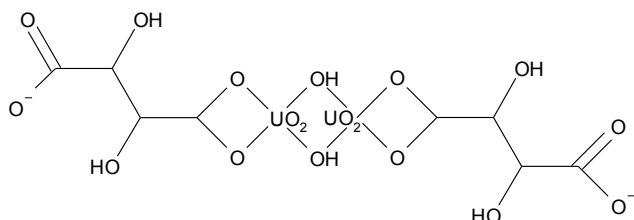


Abbildung 3-37: Von Feldman et al. (1960) vorgeschlagene Struktur des OH-verbrückten Dimers  $[(UO_2)_2(OH)_2tar_2]^{2-}$ .

Rajan et al. (1964) kamen zu ähnlichen Ergebnissen mit DL-Weinsäure, wobei sie eine weitere Polymerisierung der Dimere und Trimere zu Hexameren diskutierten. Sie stellten dabei

fest, dass bei höherem pH, direkt nach der Hydrolyse des Dimers, die Trimerisierung erfolgt und die Komplexe bei pH 7 hauptsächlich Trimere sind. Auch in dieser Arbeit wurden Strukturen der Komplexe vorgeschlagen. Dabei wurde eine tridentate Anbindung der Weinsäure unter Einbeziehung einer OH-Gruppe bevorzugt. Allerdings musste eingeräumt werden, dass man anhand der Titrationsdaten nicht zwischen einer kettenförmigen Struktur A und einem ringförmigen Chelat B unterscheiden konnte (Abb. 3-38).

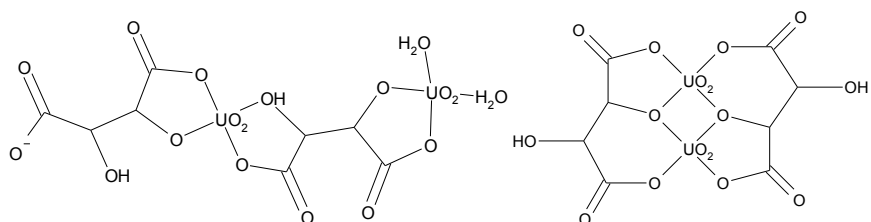


Abbildung 3-38: Von Rajan et al. (1964) vorgeschlagene Strukturen des Dimers als kettenförmige Struktur A (links) und als ringförmigen Chelat B (rechts).

Sircar et al. (1982) postulierten die Bildung eines neutralen 1:1-Komplexes  $\text{UO}_2\text{tar}^0$ . Mit Erhöhung des pH-Wertes wird dieser zum negativ geladenen 1:1-Komplex  $\text{UO}_2(\text{H}_{-1}\text{tar})^-$  deprotoniert, welcher wiederum zum bereits bekannten Dimer  $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_{-1}\text{tar})_2]^{2-}$  polymerisiert.

Allen et al. (1996) untersuchten das Dimer mittels EXAFS-Spektroskopie. Sie konnten eine U-U-Wechselwirkung bei einem Abstand von 3,95 Å feststellen, wobei auch gezeigt werden konnte, dass das entsprechende Signal nicht durch einen Mehrfachstreupfad eines distalen Kohlenstoffs verursacht wurde. Des Weiteren wurden zwei Typen von  $\text{O}_{\text{eq}}$  festgestellt:  $3,1 \cdot \text{O}_{\text{eq},1}$  bei 2,35 Å und  $2,3 \cdot \text{O}_{\text{eq},2}$  bei 2,47 Å. Weiterhin wurden  $2,0 \cdot \text{C}$  bei 2,92 Å angepasst. Es wurde festgestellt, dass der von Rajan et al. (1964) vorgeschlagene ringförmige Chelatkomplex B (Abb. 3-38 rechts) am besten mit diesen Strukturparametern zu vereinbaren sei, wobei zur Erhaltung einer Koordinationszahl von 5 an jedes Uranatom noch ein Wassermolekül binden müsste. Allerdings wurde nicht diskutiert, dass der erhaltene U-C-Abstand von 2,92 Å auf einen 4-gliedrigen Ring hinweist, da bei 5- und 6-gliedrigen Ringen deutlich längere Abstände zum Kohlenstoff zu erwarten sind.

Thuéry (2007) gelang es die Struktur des Feststoffs  $\text{UO}_2\text{tar} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$  mittels XRD aufzuklären. Die Weinsäure bindet dabei als 5-Ring-Chelat über eine Carboxy- und eine Hydroxygruppe an Uran, das zweite Sauerstoffatom dieser Carboxygruppe bindet monodentat an ein zweites Uran und die andere Carboxygruppe ebenfalls monodentat an eine dritte Uranyleinheit. Jedes Uran wird von einem 5-Ring-Chelat, 2 monodentat anbindenden Weinsäuremolekülen sowie einem Wassermolekül umgeben. Der durchschnittliche  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstand beträgt 2,40 Å [Thuéry 2007].



### 3.5.2 Ergebnisse und Diskussion

#### UV/VIS-Spektroskopie

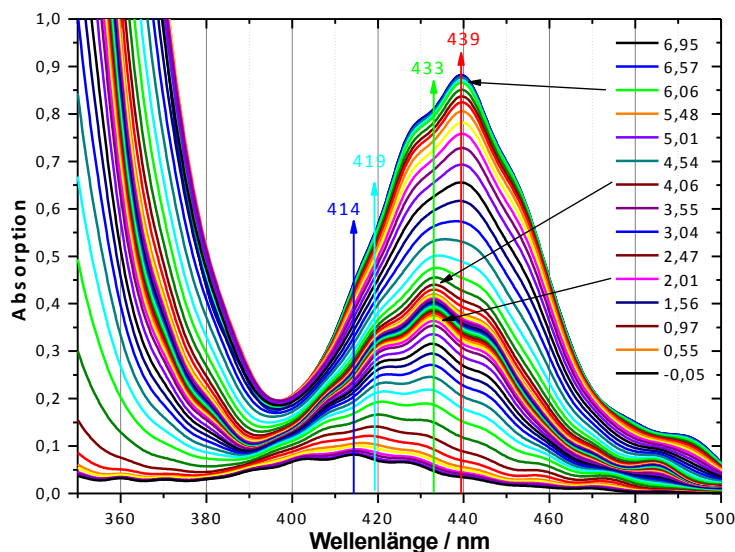


Abbildung 3-39: UV/VIS-Spektren im System U-tar (50 mM zu 0,5 M).

Abbildung 3-39 zeigt die im System Uran(VI)-Weinsäure aufgenommenen UV/VIS-Spektren. Mit Erhöhung des pH-Wertes wird ein sehr starker Anstieg der Absorption auf das bis zu Zehnfache, begleitet von einer starken, schrittweisen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 414 nm (Pentaaquauranyl) über 419 und 433 nach 439 nm (mit Weinsäure komplexiertes Uran(VI)), beobachtet. Besonders auffällig ist dabei, dass die Spektren zwischen pH 2 und pH 4, sowie zwischen pH 6 und pH 7 nur geringfügige Änderungen aufweisen (Abb. 3-39). In der Literatur [Feldman 1960, Rajan 1964] wurden in diesen Bereichen die Bildung eines Dimers sowie eines Trimers beschrieben. Somit lässt sich dem Dimer ein Absorptionsmaximum von 433 nm und dem Trimer ein Maximum bei 439 nm zuweisen. Verglichen mit den Hydroxokomplexen des Uran(VI) ist diese Verschiebung des Maximums deutlich größer. Demnach zeigen die dimere  $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$  und trimere  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$  Hydrolysespezies des Uran(VI) ein Absorptionsmaximum bei 422 bzw. 429 nm [Meinrath 1997]. Das zwischenzeitlich auftretende Maximum der Absorption von 419 nm deutet auf die Ausbildung eines monomeren Komplexes hin. Nach Sircar et al. (1982) dürfte sich in diesem Bereich der neutrale 1:1-Komplex  $\text{UO}_2\text{tar}^0$  bilden. Eine genauere Diskussion der Verschiebungen der schwächeren Banden ist anhand der Serie aus Gründen der Übersichtlichkeit schwer möglich. Dazu sollten die mittels FA isolierten Einzelkomponentenspektren herangezogen werden.



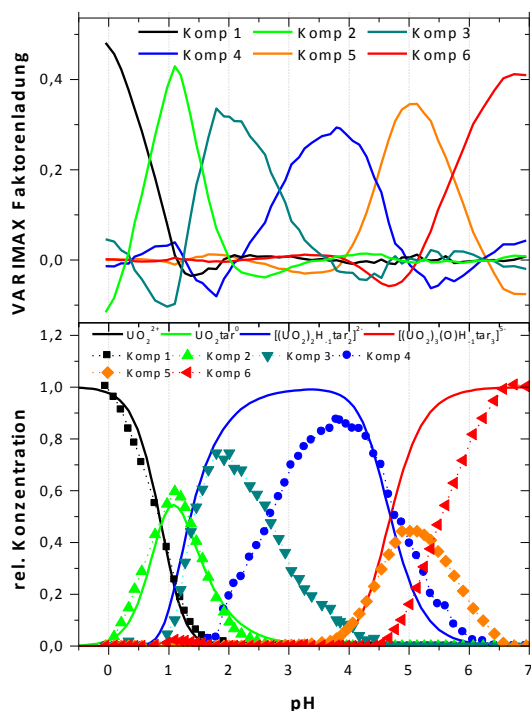


Abbildung 3-40: VARIMAX Faktorenladung (oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen (unten, Punkte) im U-tar System anhand der UV/VIS-Daten und von pHAb-Berechnungen (unten, Linie).

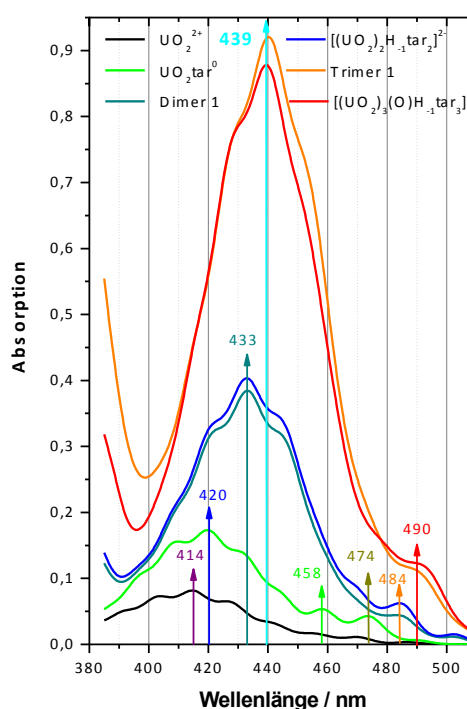


Abbildung 3-41: Einzelkomponenten UV/VIS-Spektren im System U-tar.

Der FA gelingt im System U-tar die Extraktion von 6 Spezies (Abb. 3-40), obwohl nur 4 Spezies (Pentaaquauranylion, Monomer, Dimer und Trimer) zu erwarten sind. Eine Betrachtung der Einzelkomponentenspektren (Abb. 3-41) offenbart jedoch, dass sich die dritte und vierte, sowie die fünfte und sechste Komponente sehr ähnlich sind. Hier stellt sich nun die Frage, ob es tatsächlich zwei verschiedene Dimere bzw. Trimere gibt. Nichtsdestotrotz lässt sich die Zuordnung des 1:1-Komplexes nun präzisieren. Das Maximum liegt bei 420 nm und es sind zwei weitere Banden bei ~458 nm und ~474 nm erkennbar. Dies ähnelt den Systemen U-for und U-malon, wobei diese noch eine zusätzliche Bande bei ~490 nm zeigen. Eine bidentate Koordination des 1:1-Komplexes, wie bei U-ac, ist damit hingegen eher unwahrscheinlich.

### IR-Spektroskopie

Die protonierte Form der Weinsäure (Abb. 3-42, graue Linie) zeigt zwei sehr starke Banden. Die Bande bei  $1731\text{ cm}^{-1}$  kann der C=O-Valenzschwingung der COOH-Gruppe zugeordnet werden, jene bei  $1267\text{ cm}^{-1}$  der Schwingung der C-O-Einfachbindung der COOH-Gruppe [Kakihana 1987]. Im Zuge der Deprotonierung verschwinden beide Banden vollständig. Das freie Tartration  $\text{tar}^{2-}$  (Abb. 3-42, schwarze Linie) zeigt 3 charakteristische Banden. Die Bande bei  $1585\text{ cm}^{-1}$  kann der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{COO}^-$ -Gruppe  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  zugeordnet werden, die schwächere Bande bei  $1396\text{ cm}^{-1}$  wird durch die C-H-Schwingung verursacht und die Bande bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  lässt sich  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  zuordnen. Die

spektrale Aufspaltung der Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe,  $\Delta\nu$ , beträgt  $225\text{ cm}^{-1}$  und ist damit wesentlich höher als bei Acetat ( $137\text{ cm}^{-1}$ ).

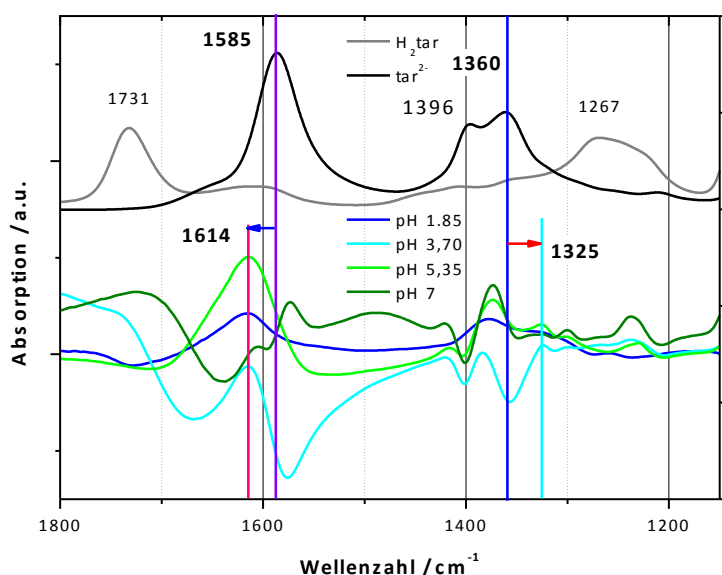


Abbildung 3-42: IR-Spektren der protonierten und deprotonierten Form der Weinsäure (oben) sowie Differenz-IR Spektren im System U-tar (50 mM zu 0,25 M) gegen Weinsäure (0,25 M) unter Variation des pH (unten).

Im System U-tar entstehen in den Differenz-IR Spektren mit zunehmender Komplexierung (steigendem pH) Banden bei 1614 (blau verschoben) bzw.  $1325\text{ cm}^{-1}$  (rot verschoben). Diese können  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  bzw.  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  der Uranylkomplexe zugeordnet werden. Die spektrale Aufspaltung  $\Delta\nu$  steigt von 225 auf  $289\text{ cm}^{-1}$ . Für die Probe bei pH 7 (Trimer) kann allerdings keine Zuordnung vorgenommen werden. Nach Kakihana et al. (1987) weist eine Erhöhung der spektralen Aufspaltung auf monodentate Koordinierung an das Uranyl(VI)-ion hin. Allerdings wird nicht unterschieden, ob sich ein Chelat bildet oder lediglich ein monodentater Komplex ausbildet. Auch bei pH 1,85, bei dem die Spezierung einen erheblichen Anteil des 1:1-Komplexes aufzeigt, finden sich keine Hinweise für bidentate Koordinierung.

Von besonderem Interesse dürfte hier auch noch  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  sein, da in den vorhergehenden Kapiteln noch keine oligomeren Uranspezies untersucht worden sind, und anhand von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  Aussagen zur Komplekstöchiometrie möglich sind.

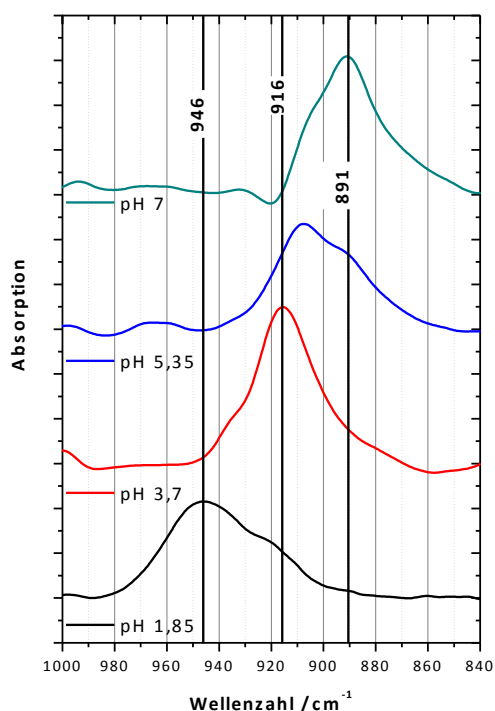


Abbildung 3-43: Differenz-IR Spektren im System U-tar im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit.

Die Wellenzahl der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit beträgt für die Lösung, die hauptsächlich den postulierten 1:1-Komplex enthält,  $946\text{ cm}^{-1}$  (pH 1,85). Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Bandenposition von  $949\text{ cm}^{-1}$ , die bei  $\text{UO}_2\text{ac}^+$  und  $\text{UO}_2\text{for}^+$  auftrat. Somit deutet die Position von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  darauf hin, dass die Stöchiometrie des Komplexes tatsächlich 1:1 ist. Die Bande zeigt eine schwache Schulter bei  $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ , was das Vorliegen eines geringen Anteils des Dimers anzeigen könnte.

Bei pH 3,7 liegt hauptsächlich das Dimer vor. Dabei tritt eine deutliche Rotverschiebung nach  $916\text{ cm}^{-1}$  auf. Im Vergleich dazu zeigt der dimere Hydroxokomplex  $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$  eine deutlich geringere Verschiebung nach  $943\text{ cm}^{-1}$  [Quilès 2011]. Die äußere Form der Bande deutet darauf hin, dass hier nachweislich eine Spezies dominiert.

Bei pH 7 liegt hauptsächlich das Trimer vor, das eine Rotverschiebung nach  $891\text{ cm}^{-1}$  zeigt. Beim trimeren Hydroxokomplex  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$  fällt diese Verschiebung deutlich geringer aus:  $923\text{ cm}^{-1}$  [Quilès 2011].

Bei pH 5,35 ist ein Übergang der Position des Absorptionsmaximums zu erkennen, wodurch angezeigt wird, dass Dimer und Trimer nebeneinander vorliegen.

### EXAFS-Spektroskopie

Im System U-tar wurde eine umfangreiche EXAFS-Serie (Abb. 6-19) aufgenommen, um eine möglichst genaue Struktur für die polynuklearen Spezies zu erhalten. Neben 7 Proben bei einer Urankonzentration von 50 mM und einer Ligandkonzentration von 250 mM, wurde eine weitere Probe bei pH 1,8;  $[\text{U}] = 10\text{ mM}$  und  $[\text{tar}] = 500\text{ mM}$  aufgenommen. Die veränderte Zusammensetzung diente dabei dazu, den Anteil des neutralen 1:1-Komplexes zu maximieren. Es war nun mittels FA möglich 4 Einzelkomponenten zu extrahieren (Abb. 3-44).

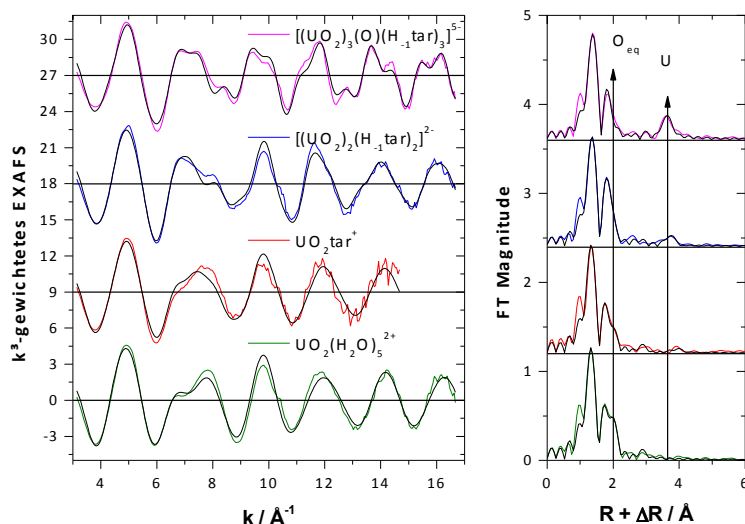


Abbildung 3-44: Im System U-tar mittels FA extrahierte Einzelkomponentenspektren und deren Anpassungen mittels *shell-fit* unter Berücksichtigung von  $O_{ax}$ , MS  $O_{ax}$ ,  $O_{eq}$ , C und U oder MS U-C-O.

Tabelle 3-7: Wichtigste Strukturparameter von U-tar.

Komp.	Atom	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>
Trimer	$O_{eq}$	2,361	0,0106
	U	3,81	0,0041
Dimer	$O_{eq}$	2,361	0,0058
	U	3,93	0,0068
Monomer	$O_{eq}$	2,375	0,0101
	C-O	4,59	0,0057
Pentaaqua-uranyl	$O_{eq}$	2,402	0,0077

Wie bereits bei den vorherigen Serien (U-ac (Tab. 3-3), U-for (Tab. 3-4)), zeigt das Pentaaqua-uranyl mit 2,402 Å (Tab. 3-7) den typischen  $O_{eq}$ -Abstand von 2,40-2,41 Å. Allerdings ist der DW mit 0,0077 Å<sup>2</sup> leicht erhöht gegenüber den vorherigen Serien. Die laut Spezifizierung als 1:1-Komplex identifizierte Komponente zeigt, ähnlich wie bei U-malon, eine deutliche Verkürzung des U- $O_{eq}$  Abstandes. Ein schwaches Signal bei etwa 4 Å kann besser von dem MS-Pfad eines leichten Rückstreuers (U- $O_{eq}$ - $O_{dis}$ -U) (vgl. Abb. 3-30 und 6-13) als von Uran als Rückstreuer reproduziert werden. Das postulierte Dimer zeigt erwartungsgemäß eine deutliche U-U-Wechselwirkung bei einem Abstand von 3,93 Å. Die Verkürzung des U- $O_{eq}$  Abstandes kann als Hinweis auf eine chelatartige Anbindung der Weinsäure verstanden werden. Ähnlich wie beim System U-malon bleibt der DW( $O_{eq}$ ) ebenfalls niedrig. Das potentielle Trimer zeigt eine sehr starke U-U-Wechselwirkung bei 3,81 Å. Eine deutliche Verkürzung des  $O_{eq}$ -Abstandes auf 2,361 Å bei einem gleichzeitig hohen DW deuten daraufhin, dass mindestens zwei unterschiedliche Arten von  $O_{eq}$  vorhanden sind.

An dieser Stelle ist es nun sinnvoll, die einzelnen Strukturen der Komplexe im System U-tar voneinander getrennt zu diskutieren und weitere wichtige Pfade in den Fit einzubringen.

### Trimer:

Die Kernfrage beim Trimer besteht darin, inwiefern nachgewiesen werden kann, dass Uran von unterschiedlichen Sauerstoffatomen umgeben ist. Um ausgehend von EXAFS-Messungen einen direkten Einblick in die äquatoriale Schale zu erhalten, ist es beispielsweise hilfreich die Paarverteilungsfunktion (PDF) zu berechnen, welche eine Verteilungsdichtefunktion der atomaren Abstände liefert. Dazu wurde erst kürzlich eine direkte Methode von Rossberg et al. (2010) entwickelt, die ohne Fitalgorithmus eine modellunabhängige Berechnung der PDF aus den EXAFS-Spektren, unter Anwendung der Landweber-Iteration, ermöglicht.

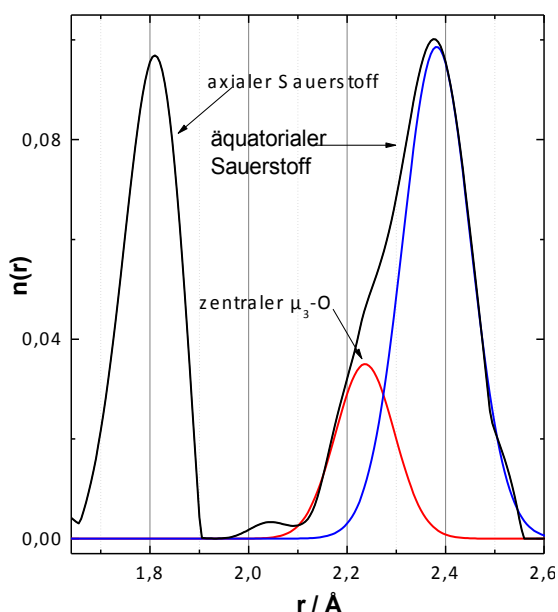


Abbildung 3-45: U-O Paarverteilungsfunktion des U-tar Trimers berechnet unter Anwendung einer Inversion der EXAFS-Gleichung mithilfe der Landweber-Iteration.

Tabelle 3-8: EXAFS-Strukturparameter für das Trimer im System U-tar.

Atom	N	$r / \text{\AA}$	$DW / \text{\AA}^2$
O <sub>ax</sub>	2*	1,802(1)	0,00141(6)
O <sub>cent</sub>	1*	2,20(1)	0,0049(8)
O <sub>eq</sub>	4,9(4)	2,371(6)	0,0080(8)
C	4*	3,31(1)	0,011(2)
U	2,2(2)	3,806(2)	0,0050(4)
O <sub>ax,dis</sub>	4*	4,34(1)	0,006(1)

MS O<sub>ax</sub> an O<sub>ax</sub> gekoppelt | \* konstant | (..) Standardabweichung.

dazu bei, dass das Signal sichtbar wird.

In Abbildung 3-45 erkennt man eine deutliche Asymmetrie der äquatorialen Sauerstoffschale. Ein kleiner Teil der O<sub>eq</sub> weist dabei einen deutlich kürzeren Abstand auf.

Die PDF der O<sub>eq</sub>-Atome kann nun durch zwei gaußförmige Kurven angepasst werden, dabei erhält man folgende Parameter für zwei Typen von Sauerstoffatomen:

- 0,9·O bei 2,22 Å (DFT: 1·O bei 2,22 Å)
- 4,4 O bei 2,38 Å (DFT: 4·O bei 2,41 Å)

Somit kann gezeigt werden, dass das Trimer im System U-tar ein zentrales μ<sub>3</sub>-Sauerstoff-atom aufweist. Der experimentell gefundene

Abstand stimmt dabei hervorragend mit der DFT-Rechnung überein. Unter Nutzung der Landweber-Iteration kann somit der spektroskopische Nachweis für das zentrale Sauerstoffatom erbracht werden.

Für den *shell-fit* des zentralen Sauerstoffatoms O<sub>cent</sub> musste die Koordinationszahl von diesem konstant bei 1 gehalten werden, da der Fit sonst deutlich unrealistische Werte erreichte. Ebenso mussten die Koordinationszahlen von Kohlenstoff und die der axialen Sauerstoffatome der anderen beiden Uranyleinheiten (O<sub>ax,dis</sub>, siehe Abb. 3-71, rechts) konstant gehalten werden. Der Streupfad dieser distalen O<sub>ax</sub>-Atome wird dadurch sichtbar, dass die sechsgliedrige Ringstruktur von drei mittels Sauerstoff μ<sub>2</sub>-verbrückten Uranatomen durch das zentrale μ<sub>3</sub>-O unflexibel wird. Auch die Anzahl von vier Rückstreuern diesen Typs trägt

Bemerkenswert ist weiterhin die deutliche Verlängerung des  $r(\text{U-O}_{\text{ax}})$  auf 1,80 Å. Die bisher betrachteten monomeren Komplexe wiesen alle einen deutlich geringeren Abstand auf. (1,78 Å bei UO<sub>2</sub>ac<sub>3</sub><sup>-</sup>, Tab. 3-3; 1,77 Å bei UO<sub>2</sub>for<sub>3</sub><sup>-</sup>, Tab. 3-4; 1,78 Å bei UO<sub>2</sub>malon<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Tab. 3-5; 1,78 Å bei UO<sub>2</sub>malei<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Tab. 3-6) Der Abstand U-O<sub>cent</sub> ist wie erwartet mit 2,20 Å deutlich niedriger, als es für äquatoriale Sauerstoffatome üblicherweise zu erwarten wäre. Im Vergleich dazu geben Vologzhanina et al. (2009) für eine Reihe ähnlicher Trimere U-O<sub>cent</sub>

mit 2,19 bis 2,24 Å an [Vologzhanina 2009, VIII-XI]. Die übrigen  $O_{eq}$  zeigen einen für chelatartige Koordinierung typischen, gegenüber dem Pentaquaauranyl deutlich verkürzten Abstand von 2,37 Å (2,36 Å bei  $UO_2malon_2^{2-}$ , Tab. 3-5; 2,36 Å bei  $UO_2malei_2^{2-}$ , Tab. 3-6). Eine sehr starke U-U-Wechselwirkung konnte bei 3,81 Å angepasst werden. Dieser Abstand ist in guter Übereinstimmung mit einer DFT-Rechnung zum trimeren Uranylhydroxokomplex  $[(UO_2)_3(\mu_3-O)OH_3(H_2O)_6]^+$ , die einen mittleren U-U Abstand von 3,83 Å liefert [Tsushima 2007], sowie mit einer von Åberg (1978) mittels XRD bestimmten Kristallstruktur eines trimeren Uranylnitrat  $[(UO_2)_3(\mu_3-O)OH_3(H_2O)_6]NO_3 \cdot 4H_2O$ , das einen U-U Abstand von 3,81 Å aufweist, sowie mit weiteren trinuklearen Uranylkomplexen mit diversen organischen Liganden, die U-U Abstände von 3,80 bis 3,88 Å [Vologzhanina 2009, VIII-XI] aufweisen. Im EXAFS-Spektrum des Trimers (Abb. 3-44) das Signal bei 3,6 Å eine Asymmetrie, da sich darunter zwei verschiedene Rückstreuer verbergen. Zum einen ist dies die U-U-Wechselwirkung und zum Anderen ist es der Pfad, der durch eine Wechselwirkung mit den axialen Sauerstoffatomen der benachbarten Uranyleinheiten ( $O_{ax,dis}$ ) verursacht wird. Der Abstand dieser 4 Sauerstoffatome beträgt 4,34 Å (Tab. 3-8).

### Dimer:

Tabelle 3-9: EXAFS-Strukturparameter für das Dimer im System U-tar.

Atom	N	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>
$O_{ax}$	2*	1,787(1)	0,00133(7)
$O_{eq}$	4,7(2)	2,360(2)	0,0059(4)
C	2,1(8)	3,28(1)	0,006(3)
U	1,3(4)	3,932(6)	0,007(1)

MS  $O_{ax}$  an  $O_{ax}$  gekoppelt | \* konstant | (..) Standardabweichung.

Auch für das Dimer kann ein verlängerter U- $O_{ax}$  Abstand in Höhe von 1,79 Å festgestellt werden. Es ergibt sich also wenig überraschend, dass der Übergang von Monomeren zu Oligomeren zu einer systematischen Verlängerung von U- $O_{ax}$  führt. Einen Hinweis darauf gab schon die IR-Spektroskopie, da auch  $\nu_{as}(UO_2^{2+})$  für die beiden Oligomere stärker rotverschoben ist als dies bei Monomeren (924  $cm^{-1}$  bei  $UO_2ac_3^-$  (Abb. 3-3), 923  $cm^{-1}$   $UO_2malei_2^{2-}$  (Abb. 3-33), 916  $cm^{-1}$

Dimer (Abb. 3-43), 891  $cm^{-1}$  Trimer (Abb. 3-43)) der Fall ist. Wichtigstes Merkmal ist allerdings der U-U Abstand von 3,93 Å, der im Vergleich zum Trimer deutlich länger ist. Mittels DFT-Rechnung konnte der U-U Abstand eines strukturell vermutlich ähnlichen Uranylhydroxodimers  $[(UO_2)_2(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$  mit 3,875 Å bestimmt werden, wobei bei dieser Struktur die beiden Uranyleinheiten durch zwei OH-Brücken ( $\mu_2-O$ ) verknüpft sind, und einen deutlich größeren Abstand als das bereits erwähnte Uranylhydroxotrimer (3,83 Å) aufweist [Tsushima 2007]. Entgegen dem von Allen et al. (1996) postulierten Kohlenstoffabstand von 2,92 Å, ergibt der *shell-fit* bei den hiesigen Untersuchungen einen Kohlenstoffabstand von 3,28 Å, was typisch für die Ausbildung von 5- oder 6-Ringchelaten ist. Der U- $O_{eq}$  Abstand von 2,36 Å deutet ebenfalls auf eine chelatartige Koordinierung hin. Bemerkenswert ist hier, wie auch bereits bei U-malon beobachtet, der sehr niedrige DW( $O_{eq}$ ), der mit 0,0058 Å<sup>2</sup> in der Größenordnung des Pentaquaauranylions liegt. Dieser geringe DW zeigt, dass Abstände der Sauerstoffatome in der äquatorialen Schale untereinander sehr ähnlich sein müssen. Weiterhin

könnte ein derart niedriger DW auch ähnliche Bindungswinkel voraussetzen, da sich Bindungswinkel und Bindungsabstand wechselseitig beeinflussen. Unter Berücksichtigung der Abstände für U-O<sub>eq</sub> und U-U (Tab. 3-9) und unter Annahme einer rautenförmigen Koordination durch die beiden O-Brücken (vgl. Abb. 3-38, rechts) ist der Bindungswinkel der  $\mu_2$ -Brücken an den Uranatomen ( $67 \pm 1$ )°. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem mittleren Bindungswinkel im Pentaquauranyl ( $72^\circ$ ) bzw. dem aus Kristallstrukturen bekannten Bindungswinkel von chelatartig koordinierten Malonat ( $70^\circ$ ).

### Monomer:

Tabelle 3-10: EXAFS-Strukturparameter des Monomers im System U-tar.

Atom	N	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>
O <sub>ax</sub>	2*	1,768(2)	0,0017(1)
O <sub>eq</sub>	5,1(4)	2,378(5)	0,011(1)
C	2*	3,48(3)	0,006(3)
U-O-O	2*	4,58(2)	0,002(2)

MS O<sub>ax</sub> an O<sub>ax</sub> gekoppelt | \* konstant | (..) Standardabweichung.

Das Monomer zeigt eine leichte Verkürzung von r(U-O<sub>eq</sub>) auf 2,38 Å, wobei der DW(O<sub>eq</sub>) fast doppelt so hoch wie beim Pentaquauranylion (Tab. 3-7) ist. Bei U-malon hingegen ändert sich der DW nur geringfügig (Tab. 3-5). Dies kann damit erklärt werden, dass bei Malonat zwei carboxylische Sauerstoffatome an Uran binden, wohingegen bei U-tar der Chelatkomplex durch Anbindung verschiedenartiger Sauerstoffatome (O von Carboxy- und einer Hydroxy-gruppe) gebildet

wird, und daraus unterschiedliche Abstände resultieren könnten. Um das Signal bei  $\sim 4$  Å anzupassen, kann der MS-Pfad U-O<sub>eq</sub>-O<sub>dis</sub>-U (vgl. Abb. 3-30 und 6-13) verwendet werden. Im k-Bereich von 3,1 bis 12,5 Å<sup>-1</sup> liefert dieser eine bessere Anpassung als eine U-U Wechselwirkung. Verlängert man den k-Bereich hingegen auf 3,1 bis 14,7 Å<sup>-1</sup>, so ist der Fit unter Einbeziehung beider Pfade am besten. Eine Anpassung des Peaks in der FT bei 4,0 Å mit Uran liefert einen U-U Abstand  $>4$  Å.

### 3.5.3 Zusammenfassung

Abweichend zu den vorangegangenen System U-ac, U-for, U-malon und U-malei bilden sich im System U-tar sehr stabile polynukleare Spezies. Mit steigendem pH treten 1:1-, 2:2- und 3:3-Komplexe auf. Diese Bildung der Oligomere kann anhand der UV/VIS-Spektroskopie sehr gut verfolgt werden, da das Absorptionsmaximum nicht nur deutlich verschoben wird, sondern auch die Absorption sehr stark ansteigt. Das Absorptionsmaximum des Dimers liegt dabei bei 433 nm und das des Trimers bei 439 nm, während das Monomer im System die bereits aus den anderen Systemen bekannte Verschiebung auf 420 nm aufweist. Das Monomer zeigt neben diesem Maximum noch zwei kleinere lokale Maxima bei 458 und 474 nm. Damit unterscheidet es sich sowohl von dem bidentat koordinierenden Acetat als auch von den monodentat koordinierenden Formiat und dem chelatierend anbindenden Malonat. Durch die Erhöhung der spektralen Aufspaltung  $\Delta\nu$  von 225 auf 289 cm<sup>-1</sup> wird eine monodentate Koordination impliziert. Es ist dabei davon auszugehen, dass sich ein Chelat unter Beteili-

gung einer alkoholischen OH-Gruppe ausbildet. Bei den Oligomeren verschiebt sich  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  etwas stärker als bei den Monomeren der anderen bisher betrachteten Systeme:  $924\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{UO}_2\text{ac}_3^-$ );  $928\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{UO}_2\text{for}_3^-$ );  $923\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{UO}_2\text{malei}_2^{2-}$ );  $916\text{ cm}^{-1}$  ( $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_{-1}\text{tar})_2^{2-}$ );  $891\text{ cm}^{-1}$  ( $(\text{UO}_2)_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_{-1}\text{tar})_3^{5-}$ ). Mittels EXAFS konnten die Strukturen der auftretenden Komplexe detailliert aufgeklärt werden (siehe vorhergehende Seiten). Insbesondere konnte durch Anwendung der Landweber-Iteration das Auftreten eines  $\mu_3$ -Sauerstoffatoms im Falle des Trimers nachgewiesen werden. Beim Dimer hingegen sind die Uraneinheiten mittels zweier  $\mu_2$ -O-Brücken verknüpft. Die Uranabstände liegen bei 3,81 (Trimer) bzw. 3,93 Å (Dimer). Die  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstände sind für alle Komplexe verkürzt im Vergleich zum Pentaquaauranylion: 2,37 Å (Trimer); 2,36 Å (Dimer); 2,38 Å (Monomer).

## 3.6 Komplexierung von Uran(VI) mit Bernsteinsäure

### 3.6.1 Literatur

Grundlegende Untersuchungen dieses Systems hinsichtlich der Spezierung wurden von Bismondo et al. (1981) unternommen. Dabei wurden folgende Spezies identifiziert:



Durch potentiometrische und kalorimetrische Messungen gelang es Bismondo et al. (1981) die Komplexbildungskonstanten sowie die Reaktionsenthalpien und -entropien zu bestimmen. Bismondo et al. (1981) erwähnten dabei, dass die Möglichkeit der Chelatbildung in Form eines 7-Rings bestünde und postulierte anhand der Reaktionsenthalpien und -entropien, dass für die Komplexe  $\text{UO}_2\text{suc}^0$  und  $\text{UO}_2\text{Hsuc}_2^-$  jeweils ein Succinatmolekül chelatierend koordiniert. Ein spektroskopischer Nachweis wurde dabei nicht geführt.

Bombieri et al. (1979) gelang es die Kristallstruktur von  $[\text{UO}_2\text{suc}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  zu bestimmen. Dabei ist jede Uranyleinheit von einem Wassermolekül und vier Sauerstoffatomen von Carboxylatgruppen umgeben, was zur Bildung der typischen pentagonalen Bipyramide von Uran(VI)-Verbindungen führt. Jedes Succinatmolekül ist mit vier Uranylgruppen verbunden und es entsteht somit ein Netzwerk von über Kreuz verknüpften Uranyl-Ligand-Ketten. Der durchschnittliche  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstand beträgt 2,38 Å.

### 3.6.2 Ergebnisse und Diskussion

#### IR-Spektroskopie

Im System U-suc wurde eine umfangreiche Serie bestehend aus acht Messpunkten aufgenommen. Als Erstes soll der Bereich betrachtet werden, in dem die verschiedenen Schwin-



gungen der Carboxylatgruppe auftreten, um einen Einblick in die Art der Komplexierung zu erhalten.

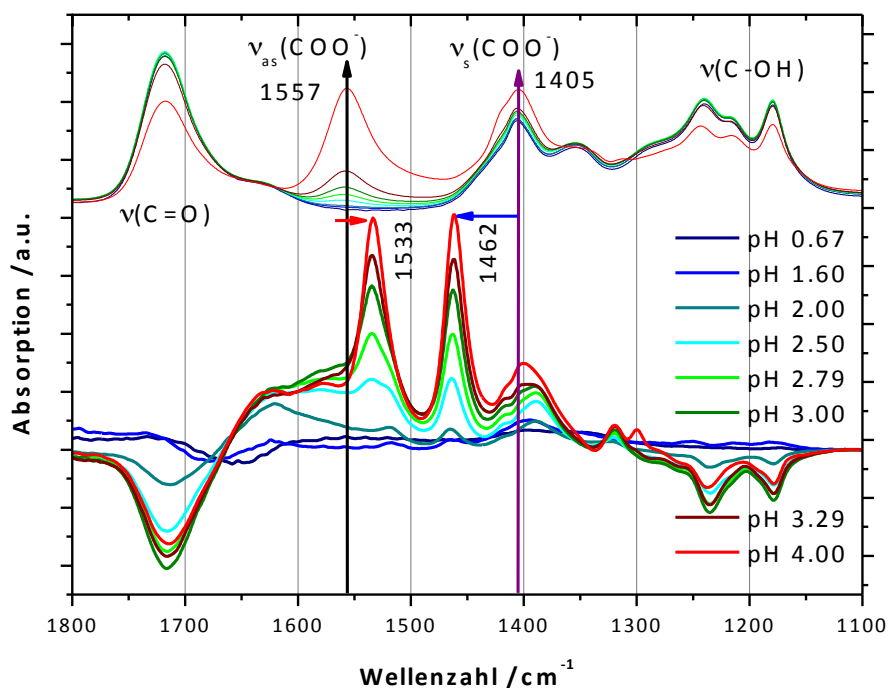


Abbildung 3-46: Differenz-IR Spektren im System U-suc (20 mM zu 250 mM) vs. Bernsteinsäure (250 mM).

Vergleichbar mit U-ac wird auch bei U-suc die symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe stark blau verschoben von 1405 auf 1462 cm⁻¹ (U-ac: 1415 → 1465 cm⁻¹) und die antisymmetrische Valenzschwingung wird rot verschoben (siehe Abb. 3-46) von 1557 nach 1533 cm⁻¹ (U-ac: 1552 → 1535 cm⁻¹). Die Aufspaltung  $\Delta\nu$  verringert sich von 152 cm⁻¹ auf 71 cm⁻¹ (U-ac: 137 → 70 cm⁻¹). Diese Abnahme von  $\Delta\nu$  weist daraufhin, dass hauptsächlich bidentate Koordinierung vorliegen muss. Allerdings kann ein Anteil monodentater Komplexierung nicht völlig ausgeschlossen werden, da um 1400 cm⁻¹ eine starke Bande der C-C-Schwingungen liegt und auch der Bereich um 1600 cm⁻¹ durch eine Wasserbande überdeckt wird. Außerdem sollte festgehalten werden, dass beginnend mit dem zweiten Spektrum die beiden diskutierten Banden zu wachsen beginnen, was anzeigt, dass auch der 1:1-Komplex bidentat koordiniert.

Abb. 3-47 zeigt die Ergebnisse der FA angewendet auf die IR-Spektren von U-suc im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit. Ähnlich wie bei U-ac enthält auch U-suc genau vier Komponenten. Dabei sind die Komponenten 1 und 4 in einem Spektrum zu fast 100 % enthalten. Die Bande bei 892 cm⁻¹ ist in jedem Komponentenspektren außer dem von Komponente 1 (Pentaaquauranyl) enthalten und wächst mit fortschreitender Komplexierung (steigendem pH) an. Es handelt sich dabei um eine C-C-Schwingungsmode [Suzuki 1968].

Die DFT-Rechnungen (Tab. 3-11) zeigen, dass die Position der Bande von  $\nu_{as}(UO_2^{2+})$  unabhängig von der Art des Liganden ist, und lediglich durch die Stöchiometrie und die Art der

Koordinierung bestimmt wird. Da die Lage der Banden in den Systemen U-ac und U-suc nahezu identisch sind, ergibt sich damit für U-suc, dass sich nacheinander 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe bilden. Dies ist allerdings im Widerspruch zu der von Bismondo et al. (1981) bestimmten Spezierung, die lediglich die Bildung zweier 1:1- und eines 1:2-Komplexes vorsah.

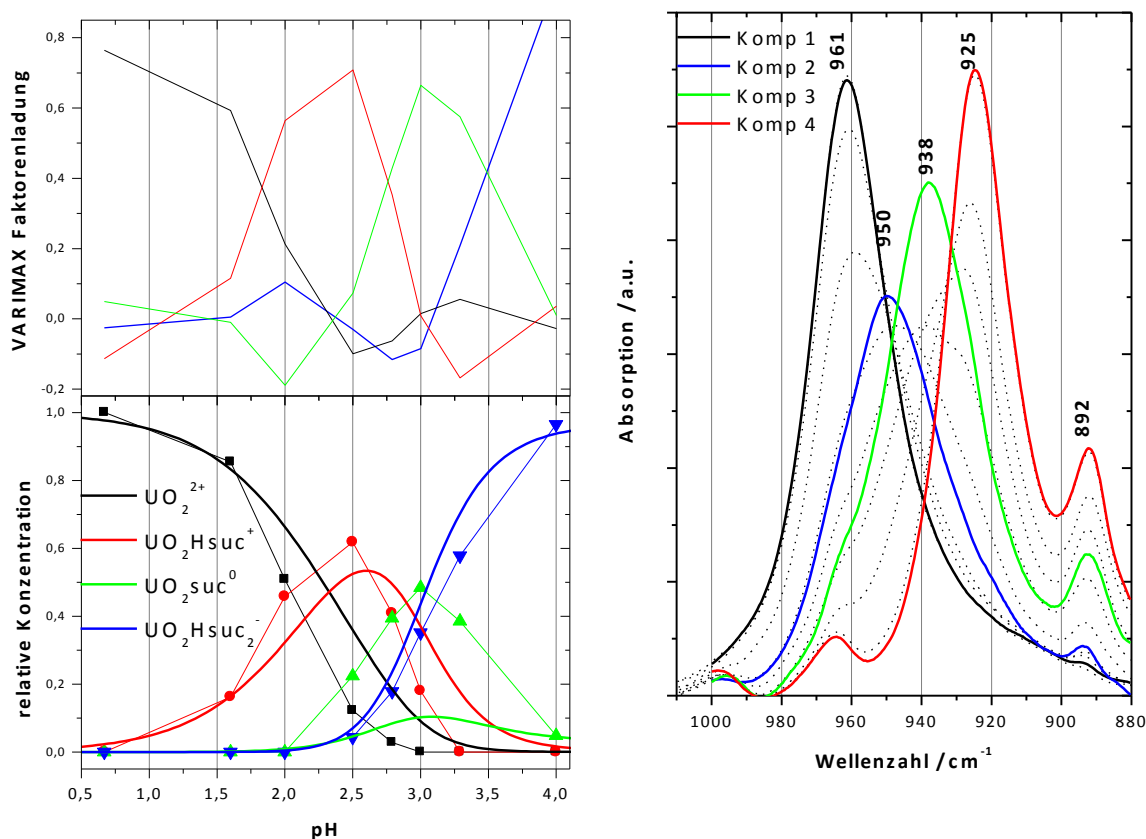


Abbildung 3-47: VARIMAX Faktorenladung (links, oben), relative Konzentrationen (links, unten, Punkte) im System U-suc anhand der IR-Daten im Vergleich mit der Spezierung nach Bismondo et al. (1981) (Linien), sowie die Einzelkomponentenspektren (rechts, Linien) und die aufgenommenen Spektren (rechts, gestrichelte Linien) der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit.

Tabelle 3-11: Vergleich der DFT-berechneten (ber.) Bandenlage der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit mit den experimentellen (exp.) Daten in den Systemen U-ac und U-suc.

Stöchiometrie	Art der Koordinierung	Acetat		Succinat		Differenz
		exp.	ber.	exp.	ber.	
1:0	CN 5	961	975,8	961	975,8	0
1:1	CN 5, bi	949	956,2	950	954,9	1,3
	CN 6, bi		954,7		-	-
	CN 5, mono		948,6		950,1	-1,5
1:2	CN 5, bi	939	942,7	938	941,7	1,0
	CN 6, bi		934,7		934,6	0,1
1:3	CN 5, 2·bi + 1·mono	924	919,6	925		
	CN 6, bi		921,5			

CN: Koordinationszahl | exp.: experimentell bestimmt | ber.: berechnet | Alle Werte tragen die Einheit  $\text{cm}^{-1}$ .

### UV/VIS-Spektroskopie

Abbildung 3-48 zeigt die im System U-suc aufgenommenen UV/VIS-Spektren. Mit Erhöhung des pH-Wertes wird ein starker Anstieg der Absorption begleitet von einer geringfügigen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 414 nm (Pentaaquauranyl) nach 419 nm (mit Succinat komplexiertes Uran(VI)) beobachtet. Ab pH 2,7 ist zudem die Ausbildung weiterer starker (lokaler) Absorptionsmaxima bei 431, 445 und 460 nm zu beobachten.

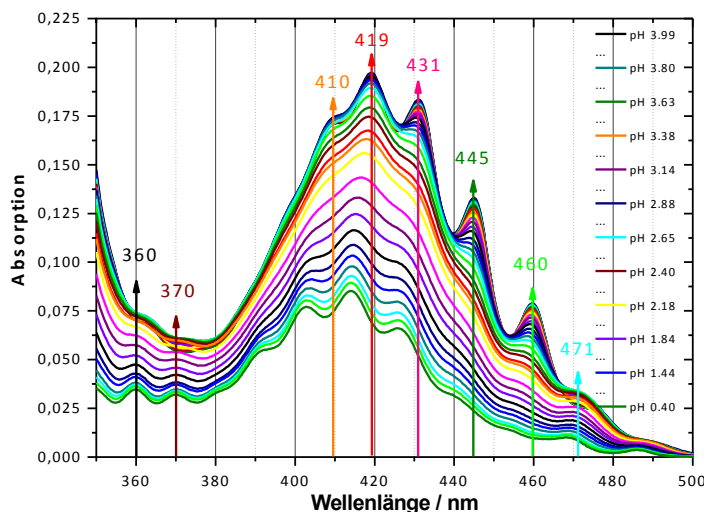


Abbildung 3-48: UV/VIS-Spektren im System U-suc (10 mM [U]; 0,25 M [suc]).

Im Bereich zwischen 350 und 380 nm treten sehr starke Veränderungen auf. Während beim Pentaaquauranyl noch zwei Banden bei ~360 nm und ~370 nm erkennbar sind, so verschwinden diese mit zunehmendem pH nahezu vollständig. Das Verhalten im System U-suc entspricht also in vielen Punkten dem System U-ac (Abb. 3-7). Die Hauptunterschiede bestehen erstens darin, dass die Absorption im Maximum bei U-suc stetig steigt und bei U-ac mit Auftreten des 1:3-Komplexes sinkt, was damit zusammenhängt, dass der U-ac 1:3-Komplex hochsymmetrisch ist. Zweitens ist gegenüber dem 1:3-Komplex im U-ac System die Absorption in den lokalen Maxima bei 431, 445 und 460 nm nicht so stark. Und drittens fehlen die für die monodentaten bzw. chelatbildenden Komplexe von U-for und U-malon typischen Banden bei ~470 nm und ~490 nm nahezu vollständig.

Die FA der UV/VIS-Spektren zeigt wie schon bei IR an, dass 4 Komponenten zur Beschreibung des Systems U-suc nötig sind (Abb. 3-49). Die Einzelkomponenten zeigen eine steigende Absorption mit zunehmender Koordination. Die schon aus der Serie von Spektren (Abb. 3-48) bestimmten Positionen der lokalen Maxima können in den Einzelkomponentenspektren bestätigt werden.

Allerdings ist bemerkenswert, dass die Komp 2 (1:1-Komplex) eine Bande bei 471 nm zeigt. Dies könnte als Hinweis auf eine chelatierende Koordination verstanden werden. Allerdings finden sich in den IR-Spektren, wie bereits erwähnt, Hinweise auf bidentate Koordinierung des 1:1-Komplexes.

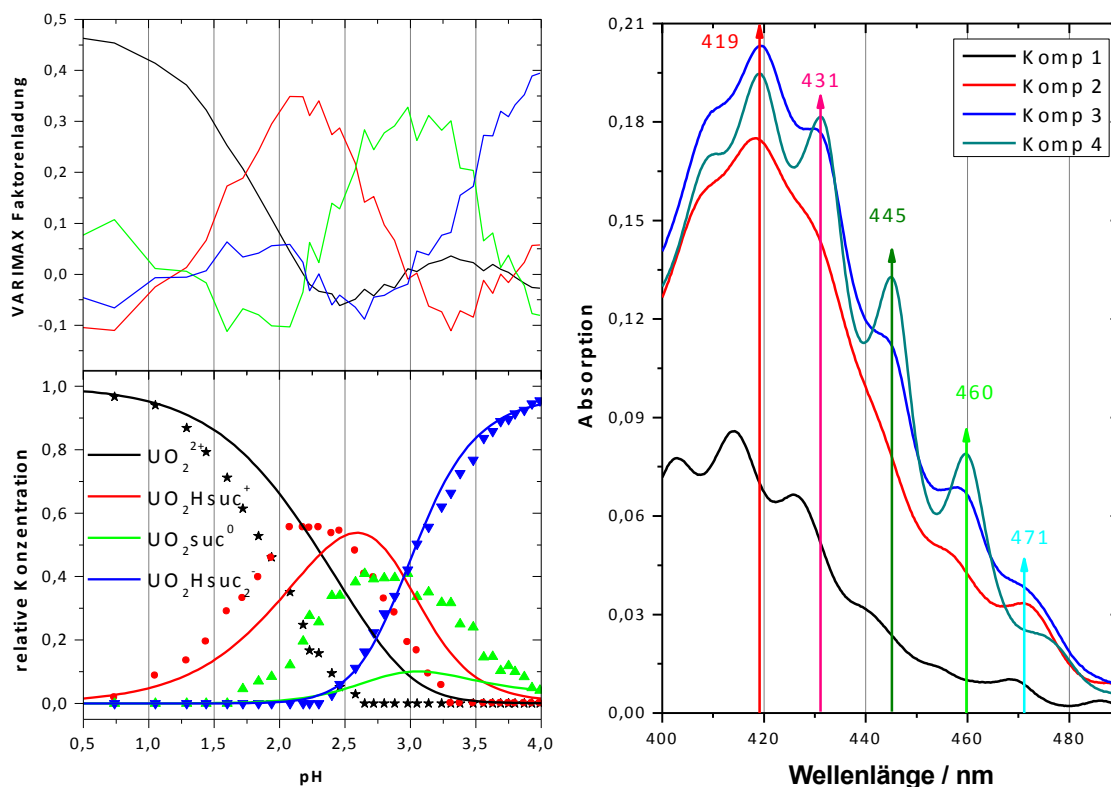


Abbildung 3-49: VARIMAX Faktorenladung (links, oben), relative Konzentrationen (links, unten, Punkte) im System U-suc anhand der UV/VIS-Daten im Vergleich mit der Spezierung nach Bismondo et al. (1981) (Linien), sowie die Einzelkomponentenspektren (rechts, Linien) der UV/VIS-Serie von U-suc.

## EXAFS-Spektroskopie

### Verlauf von $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$ und $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$

Um einen ersten Überblick über den Verlauf des äquatorialen Sauerstoffabstandes zu gewinnen, kann wie im System U-ac ein Plot von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  gegen die Anzahl koordinierter Liganden  $N_{\text{Ligand}}$  vorgenommen werden.  $N_{\text{Ligand}}$  ergibt sich dabei aus der Spezierung, die mittels IR-Spektroskopie berechnet werden konnte.

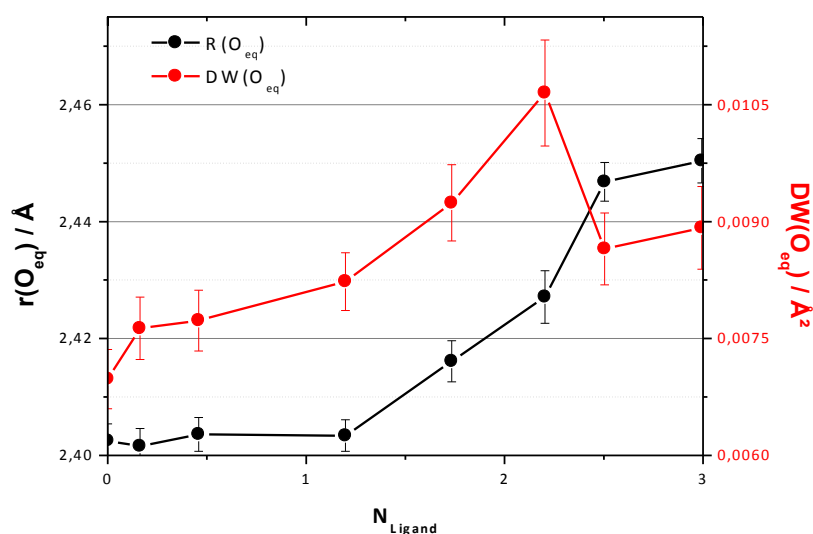


Abbildung 3-50: Verlauf von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  und  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$  im System U-suc in Abhängigkeit von der Anzahl koordinierter Liganden ( $N_{\text{Ligand}}$ ) (berechnet anhand der Spezierung aus den IR-Daten).

Allgemein lässt sich feststellen, dass der radiale Abstand der äquatorialen Sauerstoffatome zunimmt. Allerdings beginnt der deutliche Anstieg erst, als bereits  $\sim 1,2$  Liganden angebunden waren. Der  $O_{eq}$ -Abstand steigt lediglich auf  $\sim 2,45$  Å, was ein Hinweis darauf ist, dass bidentate Koordination dominiert. Der DW wächst mit steigendem pH stark an und erreicht sein Maximum bei  $\sim 2$  koordinierten Liganden. Danach sinkt der DW wieder ab- erreicht aber nicht, wie im System U-ac, den Startwert (Abb. 3-10). Dies kann als Nachweis dafür verstanden werden, dass der laut IR bei höchstem pH gebildete 1:3-Komplex keine homogene  $O_{eq}$ -Schale enthält. Folglich bindet vermutlich beim höchsten pH mindestens ein Ligand in nicht-bidentater Art und Weise. In Hinblick darauf, dass der gemessene maximale  $r(U-O_{eq})$  mit  $\sim 2,45$  Å sehr viel näher an  $2,47$  Å ( $r(U-O_{eq,carboxy})$  des 1:3-U-ac-Komplexes, Tab. 3-3) als an  $2,40$  Å ( $r(U-O_{eq,Wasser})$  des Pentaquauranylions, Tab. 3-3) ist eine bidentate Anbindung von genau zwei suc Liganden sehr wahrscheinlich. Aufgrund sterischer Gründe dürfte der dritte suc Ligand monodentat anbinden, da ein 7-gliedriges Ringchelat deutlich mehr Platz beanspruchen würde.

### Faktorenanalyse der EXAFS-Spektren

Die FA der EXAFS-Spektren liefert im System U-suc wiederum, wie bei U-ac, nur drei der zu erwartenden vier Spezies. Das Konzentrationsprofil der zweiten Komponente zeigt zudem im Gegensatz zu U-ac (Abb. 3-11) einen unstetigen Verlauf. Ursache dafür dürfte in der gegenüber U-ac geringeren Urankonzentration und der daraus resultierenden schlechteren Datenqualität liegen. Es kann daher lediglich angenommen werden, dass der 1:2-Komplex sich hier wie bei U-ac als Linearkombination von 1:1- (Komp 2) und 1:3-Komplex (Komp 3) ergibt.

Die FA-Komponenten im System U-suc sind wahrscheinlich folgende Komplexen zuzuordnen:

Komponente 1  $\rightarrow [UO_2(H_2O)_5]^{2+}$

Komponente 2  $\rightarrow [UO_2Hsuc(H_2O)_3]^+$

Komponente 3  $\rightarrow [UO_2H_xsuc_3]^{x-4}$

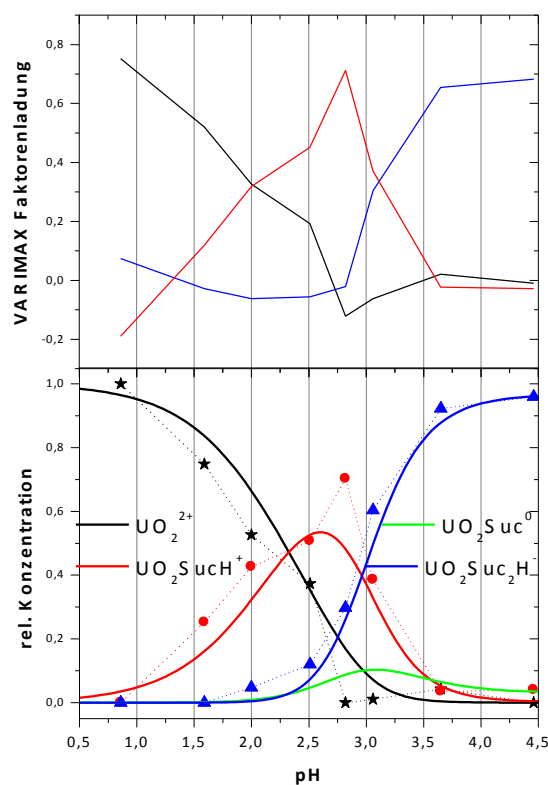


Abbildung 3-51: VARIMAX Faktorenladung (oben) und relative Konzentrationen (unten) im System U-suc mittels FA anhand der EXAFS-Daten berechnet (Punkte) und berechnet nach Bismondo et al. (1981) (Linie).

### Anpassung der Einzelkomponentenspektren

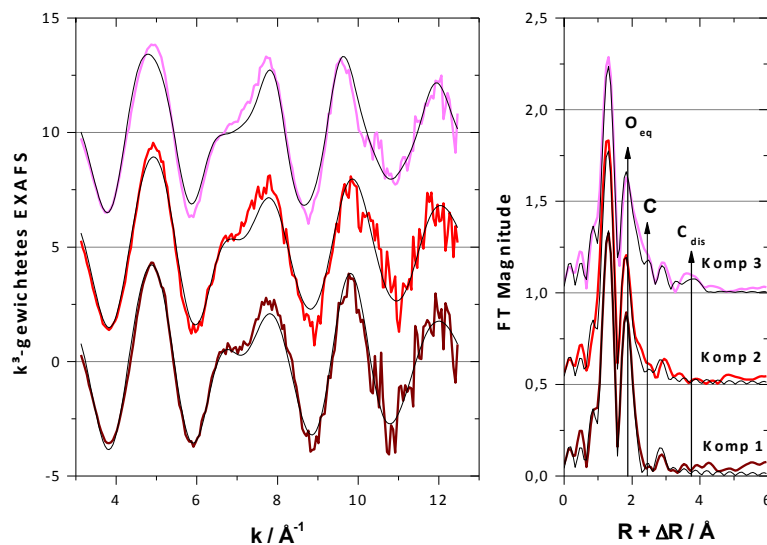


Abbildung 3-52:  $k^3$ -gewichtete EXAFS-Spektren der mittels FA extrahierten Einzelkomponenten im System U-suc (links), sowie deren Fourier Transformaten (rechts) und die Anpassungen mittels *shell-fit* (schwarze Linien).

Abb. 3-52 zeigt die Spektren der extrahierten Einzelkomponenten (Originalspektren in Abb. 6-20). Die Spektren zeigen eine Zunahme des Signals des Kohlenstoffs. Außerdem ist bei Komp 3 ein sehr starkes Signal bei  $\sim 3,6 \text{ \AA}$  erkennbar, dass dem distalen Kohlenstoff zugeordnet werden kann.

Tabelle 3-12: EXAFS-Strukturparameter der Einzelkomponentenspektren im System U-suc.

	Atom	N	$r / \text{\AA}$	DW / $\text{\AA}^2$
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	$\text{O}_{\text{ax}}$	2*	1,764(2)	0,0011(1)
	$\text{O}_{\text{eq}}$	4,9(3)	2,405(4)	0,0064(7)
$\text{UO}_2\text{Hsuc}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	$\text{O}_{\text{ax}}$	2*	1,759(2)	0,0017(2)
	$\text{O}_{\text{eq}}$	5,7(6)	2,403(5)	0,011(1)
	C	1,5(4)	2,90(2)	0,0042*
	$\text{C}_{\text{dis}}$	3,0/	4,35(2)	0,00645*
$\text{UO}_2\text{H}_x\text{suc}_3^{x-4}$	$\text{O}_{\text{ax}}$	2*	1,776(2)	0,0014(1)
	$\text{O}_{\text{eq}}$	5,0(4)	2,449(5)	0,0089(9)
	C	2,6(3)	2,888(8)	0,0042*
	$\text{C}_{\text{dis}}$	5,3/	4,35(1)	0,00645*

MS  $\text{O}_{\text{ax}}$  an  $\text{O}_{\text{ax}}$  gekoppelt |  $\text{C}_{\text{dis}}$  beinhaltet SS  $\text{C}_{\text{dis}}$ , MS 3-beinig  $\text{C}_{\text{dis}}$  und MS 4-beinig  $\text{C}_{\text{dis}}$  | \* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers | (..) Standardabweichung.

Für die Anpassungen mittels *shell-fit* wurde der DW(C) und DW( $\text{C}_{\text{dis}}$ ) vom System U-ac übernommen, da der Fit sonst instabil für N ist. Im Falle des 1:3-U-ac-Komplexes ist die Struktur und damit die Koordinationszahl gesichert und die DW-Werte können als sinnvoll für eine bidentate Anbindung der Carboxygruppe angesehen werden. Wie bei U-ac (Tab. 3-3)

unterscheiden sich die  $O_{eq}$ -Abstände des 1:1-Komplexes und des Pentaquauranylions kaum. Lediglich der mögliche 1:3-Komplex (Komp 3) zeigt mit 2,45 Å einen deutlich verlängerten  $r(U-O_{eq})$ .

Die erste Komponente kann anhand der gefunden Strukturparameter klar dem Pentaquauranylion zugeordnet werden. Der  $O_{eq}$ -Abstand liegt bei 2,405 Å und ist damit in hervorragender Übereinstimmung mit dem Wert, der im System U-ac gefunden wurde: 2,403 Å (Tab. 3-3). Der  $DW(O_{eq})$  ist, wie für eine homogene  $O_{eq}$ -Schale zu erwarten ist, mit 0,0064 Å<sup>2</sup> sehr gering und stimmt ebenfalls sehr gut mit dem Pentaquauranylion im System U-ac überein ( $DW(O_{eq}) = 0,0067$  Å, Tab. 3-3).

Die zweite Komponente wird anhand des Konzentrationsprofils (Abb. 3-51) dem 1:1-Komplex zugeordnet. Anhand der Strukturdaten (Tab. 3-12) ist eine Zuordnung schwieriger, da sich der  $O_{eq}$ -Abstand nicht signifikant vom Pentaquauranylion unterscheidet. Der  $DW(O_{eq})$  in Höhe von 0,011 Å<sup>2</sup> zeigt deutlich, dass verschiedene Koordinationsmodi vorliegen müssen. Die Koordinationszahl des Kohlenstoffs ist 1,5 ( $CN_{1:1\text{ U-ac}} = 1,3$ ; Tab. 3-3) und macht es plausibel, dass genau ein bidentat koordinierter Ligand vorliegt. Die Abstände von C und  $C_{dis}$  entsprechen den Erwartungen für bidentate Koordination.

Die dritte Komponente wurde anhand der Ergebnisse der IR-Spektroskopie und dem Konzentrationsprofil bereits einem 1:3-Komplex zugeordnet. Die deutliche Verlängerung von  $r(U-O_{eq})$  weist auf dominierende bidentate Koordination hin. Wie bereits erwähnt, ist entsprechend Abb. 3-50 eine bidentate Koordination von zwei Liganden und die monodentate Koordination von einem weiteren Liganden sehr wahrscheinlich. Die Koordinationszahl des bidentaten Kohlenstoffs ist weiterhin mit 2,6 deutlich geringer als bei U-ac (3,3 siehe Tab. 3-3). Das Vorhandensein von genau zwei bidentat koordinierten Carboxygruppen kann jedoch nicht von der Koordinationszahl abgeleitet werden, da deren Fehler ca. 20 % betragen kann.

#### **Faktorenanalyse des EXAFS-Signals von $C_{dis}$**

Ähnlich wie bei U-ac kann auch hier das Signal von  $C_{dis}$  aus den Spektren Fourier gefiltert werden. In die Serie wurden außerdem noch die in gleicher Weise Fourier gefilterten Einzelkomponentenspektren des Pentaquauranylions und des 1:3-Komplexes aus dem System U-ac als Referenzspektren implementiert. Diesen Referenzspektren wurde eine Anzahl bidentat koordinierender Ligandmoleküle von 0 bzw. 3 zugewiesen.

Abb. 3-53 zeigt den Verlauf der bidentat angebundenen Carboxygruppen ( $CN(bidentat)$ ). Man kann dabei erkennen, dass  $CN(bidentat)$  auf ~2 ansteigt. Auch der aus dem Einzelkomponentenspektrum des 1:3-U-suc-Komplexes (Abb. 3-52, Komp 3) Fourier gefilterte Beitrag von  $C_{dis}$  ergibt eine  $CN(bidentat)$  von ca. 2. Damit kann eine Koordination von maximal zwei bidentat koordinierenden suc-Liganden bestätigt werden.

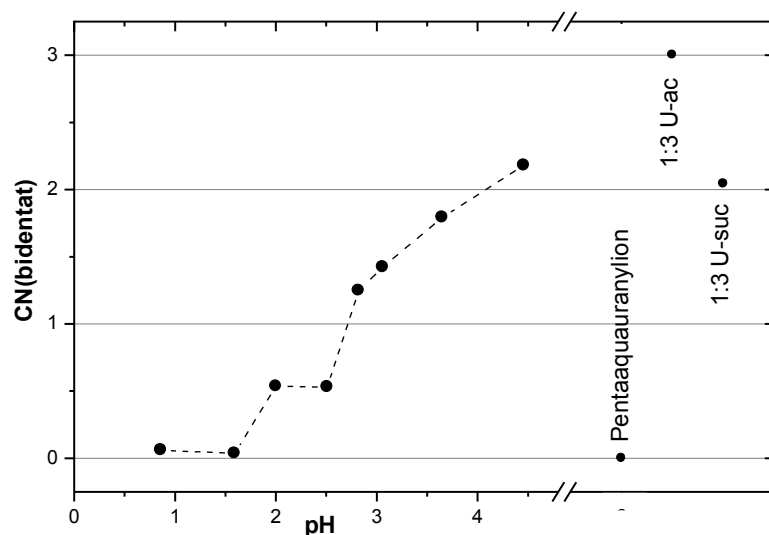


Abbildung 3-53: Koordinationszahl des bidentaten Kohlenstoffs im U-suc System nach Anwendung der FA auf das EXAFS-Signal von  $C_{dis}$ .

### 3.6.3 Zusammenfassung

Im System U-suc bildet sich entgegen der bisherigen Angaben in der Literatur neben dem 1:1- und dem 1:2-Komplex auch ein 1:3-Komplex aus. Dies wird durch die Bandenlagen von  $\nu_{as}(UO_2^{2+})$  untermauert, die nahezu die gleichen Verschiebungen der einzelnen Komplexe aufweisen, wie das bei U-ac der Fall war. Dies ist in Einklang mit den DFT-Rechnungen nur dann möglich, wenn bei den höheren pH-Werten ein 1:3-Komplex gebildet wird. Die spektrale Aufspaltung  $\Delta\nu$  sinkt von 152 auf  $71\text{ cm}^{-1}$  und weist somit auf überwiegend bidentate Koordination hin. Im Gegensatz zu U-ac kann aber monodentate Komplexierung nicht ausgeschlossen werden, da der Bereich um  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , in dem  $\nu_{as}(COO^-)$  im Falle monodentater Koordinierung zu erwarten wäre, durch eine Wasserbande überdeckt ist. Das UV/VIS-Spektrum der Komponente bei höchstem pH ähnelt dem des 1:3-Komplexes im System U-ac, da die Banden bei  $\sim 430$ ,  $\sim 445$  und  $\sim 460\text{ nm}$  deutlich erhöht sind. Mittels EXAFS wird ein Anstieg von  $r(U-O_{eq})$  von 2,40 auf 2,45 Å beobachtet. Dies weist ebenfalls auf bidentate Koordination hin. Jedoch dürfte damit auch bestätigt sein, dass nicht alle drei koordinierenden Suc-Moleküle bidentat anbinden, da sonst wie bei U-ac ein  $O_{eq}$ -Abstand von 2,47 Å zu erwarten gewesen wäre. Außerdem zeigt auch der gegenüber U-ac deutlich erhöhte DW des 1:3-Komplexes, dass keine uniforme  $O_{eq}$ -Schale vorliegt. Die Anwendung der FA auf den Bereich des Signales von  $C_{dis}$  bestätigt, dass bei höchstem pH zwei Carboxygruppen bidentat koordinieren. Damit ist der Nachweis erbracht, dass der 1:3-Komplex zwei bidentat und eine monodentat koordinierende Carboxygruppe aufweist (Abb. 3-54).



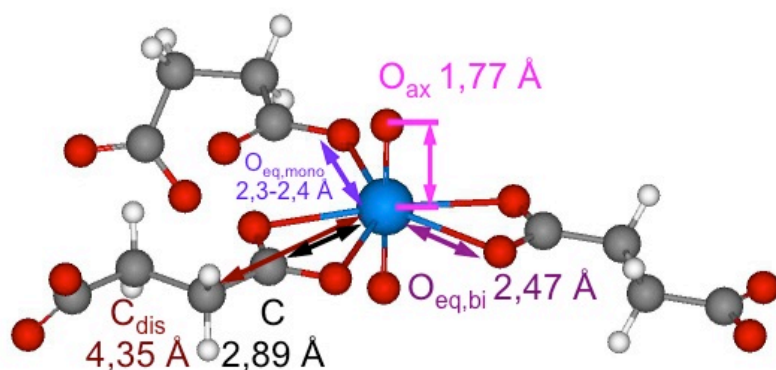


Abbildung 3-54: 1:3-Komplex im System U-suc mit Angabe der Abstände der einzelnen Atome zum Uran. (Hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; weiß- Wasserstoff.)

## 3.7 Komplexierung von Uran(VI) mit weiteren Carbonsäuren

### 3.7.1 Literatur

#### 3.7.1.1 Propionsäure

Das System Uran(VI)-Propionsäure wurde 1967 durch Miyake et al. (1967) untersucht. Als Ergebnis ihrer spektroskopischen Messungen konnten vier aufeinanderfolgende Komplexe identifiziert und in die NIST-Datenbank [NIST 1998] aufgenommen werden:



Aufgrund der Einordnung in den „log  $K_{UO_2lig}$  gegen  $pK_s$ -Plot“ (Abb. 2-14) wurde für die Propionsäure ein „normales Verhalten“ abgeleitet [Miyake 1967] und geschlussfolgert, dass die Anbindung monodentat erfolgt. Allerdings wurde in dieser älteren Arbeit auch Essigsäure fälschlicherweise als monodentat koordinierender Ligand eingeordnet, für die bereits bewiesen worden ist, dass ausschließlich bidentate Koordinierung erfolgt. Die Entscheidung, ob monodentate oder bidentate Koordinierung vorliegt, lässt sich durch die Einordnung von Miyake et al. (1967) nicht treffen. Mit der Eingruppierung der Propionsäure zum „normalen Verhalten“ kann somit nur ausgeschlossen werden, dass weder mehrere Carboxygruppen (z. B. Malonat: „stark abweichendes Verhalten“) noch  $\alpha$ -ständige Hydroxygruppen (z. B. Tartrat: „leicht abweichendes Verhalten“) an der Koordination beteiligt sind. „Normales Verhalten“ bedeutet somit, dass die Komplexierung ausschließlich mit einer Carboxygruppe erfolgt.

#### 3.7.1.2 Tricarallylsäure

Die einfachste Tricarbonsäure, bei der mindestens zwei Methylengruppen zwischen je zwei Carboxygruppen liegen, ist die Tricarallylsäure. Als Ergebnis von potentiometrischen Messungen konnten vier verschiedene Komplexe im System festgestellt werden [Crea 2007a]:



Es bilden sich also 1:1- und 1:2-Komplexe mit jeweils unterschiedlichem Protolysegrad. Aussagen zur Struktur dieser Komplexe konnten von den Autoren nicht vorgenommen werden.

Anhand von Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass tricarb bidentat an Uran koordiniert [Kakihana 1987]. Dies wurde mit der festgestellten spektralen Aufspaltung der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe von  $\Delta\nu = 80 \text{ cm}^{-1}$  begründet (freier Ligand:  $169 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.7.1.3 $\beta$ -Hydroxybuttersäure

Um festzustellen welchen Einfluss eine Hydroxygruppe in  $\beta$ -Position zur Carboxygruppe hat, wurde vielfach in der Literatur auf  $\beta$ -Hydroxybuttersäure ( $\beta$ HBS) zurück gegriffen. Mittels potentiometrischer Titration konnten im System U- $\beta$ HBS drei Komplexe festgestellt werden [Magon 1974]:



Zur Struktur der Komplexe wurde von Magon et al. (1974) anhand des Zusammenhangs von  $\log K_{UO_2\text{lig}}$  und  $pK_s$  (Abb. 2-14) vorhergesagt, dass  $\beta$ HBS „normales Verhalten“ zeigt und sich somit unterschiedlich zu den  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren verhält. Somit erfolgt bei  $\beta$ HBS wie bei ac, for und prop die Koordination ausschließlich über die Carboxygruppe.

Durch EXAFS-Messungen konnte festgestellt werden, dass  $\beta$ HBS bidentat an Uranyl(VI) koordiniert [Moll 2003]. Der Nachweis wurde dabei anhand einer Verlängerung des U-O<sub>eq</sub> Abstandes auf  $2,45 \text{ \AA}$  für den 1:3-Komplex geführt. Des Weiteren konnte auch ein U-C Abstand von  $\sim 2,9 \text{ \AA}$  gefunden werden. Allerdings wurde für den 1:3-Komplex ein gegenüber dem 1:3-U-ac-Komplex erhöhter DW Faktor von  $0,0098 \text{ \AA}^2$  festgestellt, was die Frage aufwirft, ob unter den gewählten Bedingungen der 1:3-Komplex wirklich zu 95 % (entsprechend thermodynamischer Berechnungen) vorliegt, oder ob der 1:3-Komplex eine vom System U-ac abweichende Struktur aufweist, wie dies bei U-suc der Fall ist. Bei dem von Moll et al. (2003) gewählten pH 6 könnte die Bildung von Hydrolysespezies möglich sein, welche auch zu der beobachteten Erhöhung des DW führen würden.

## 3.7.2 Ergebnisse und Diskussion

### UV/VIS-Spektroskopie

Für alle drei Systeme wurden UV/VIS-Spektren (U-prop: Abb. 6-3; U-tricarb: Abb. 6-6; U- $\beta$ HBS: Abb. 6-5) aufgenommen und mittels FA die Einzelkomponentenspektren isoliert.

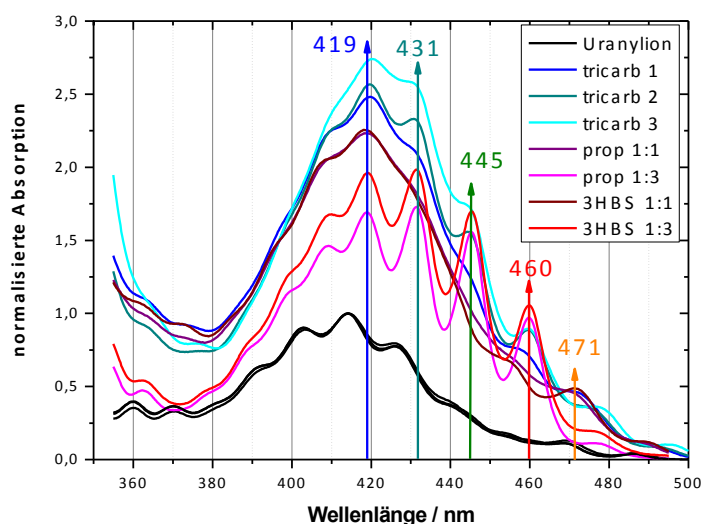


Abbildung 3-55: FA extrahierte Einzelkomponenten UV/VIS-Spektren in den Systemen U-tricarb, U-prop und U- $\beta$ HBS. Absorption des Pentaauranyliums im Maximum auf 1 normalisiert.

Die Spektren der 1:3-Komplexe in den Systemen U-prop und U- $\beta$ HBS ähneln sehr stark dem Spektrum des 1:3-Komplexes im System U-ac (Abb. 3-9). Bandenlagen und Bandenhöhenverhältnisse sind nahezu identisch. Besonders hervorgehoben werden kann die Bande bei  $\sim 431$  nm, die ähnlich stark wie die Bande bei  $\sim 419$  nm ist. Es besteht daher wenig Zweifel, dass die extrahierten Spektren 1:3-Komplexen zuzuordnen sind, deren Struktur ähnlich zu der Struktur von U-ac sein sollte. Auch U-tricarb zeigt deutliche Banden bei 431, 445 und 460 nm. Bei U-tricarb kann die Stöchiometrie der Einzelkomponenten nicht exakt angegeben werden. In der Literatur [Crea 2007a] ergaben sich 1:1- und 1:2-Komplexe. Die Bandenhöhenverhältnisse sind aber eher mit U-suc (Abb. 3-49) vergleichbar. Es ist daher davon auszugehen, dass ein 1:3-Komplex mit dreifach bidentater Koordinierung wie bei U-ac nicht gebildet werden kann. Aussagen zur Stöchiometrie können anhand der UV/VIS-Spektren jedoch nicht getätigt werden. Die potentiellen 1:1-Komplexe zeigen in allen Systemen ein schwaches Absorptionsmaximum bei  $\sim 471$  nm.

### **IR-Spektroskopie**

Bei den beiden Systemen U-prop und U- $\beta$ HBS kann schon nach Auswertung der UV/VIS-Daten festgestellt werden, dass sich beide Systeme wie U-ac verhalten. Im System U-tricarb hingegen ist die Stöchiometrie noch nicht aufgeklärt. Um diese aufzuklären, kann die IR-Spektroskopie wichtige Hinweise liefern.

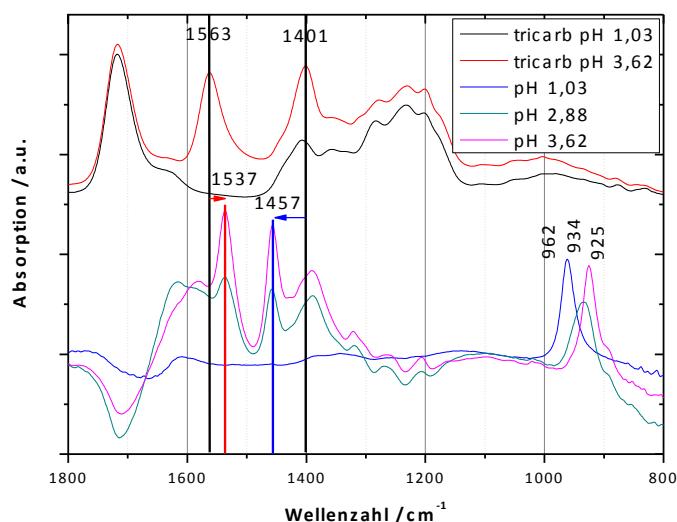


Abbildung 3-56: IR-Spektren von Tricarballylsäure (oben) und Differenz-IR Spektren im System U-tricarb (10 mM [U]; 150 mM [tricarb]) vs. Tricarballylsäure (150 mM) unter Variation des pH (unten).

$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  zeigt eine Rotverschiebung von  $1563\text{ cm}^{-1}$  (freier Ligand) nach  $1537\text{ cm}^{-1}$  (U-tricarb Komplex) und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  zeigt eine Blauverschiebung von  $1401\text{ cm}^{-1}$  (freier Ligand) nach  $1457\text{ cm}^{-1}$  (U-tricarb Komplex). Die Verringerung der spektralen Aufspaltung von  $162\text{ cm}^{-1}$  auf  $80\text{ cm}^{-1}$  zeigt dabei eine überwiegend bidentate Komplexierung an.

Ähnlich wie bei U-suc tritt auch hier eine breite Bande um  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  blau verschoben zu  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  auf. Außerdem liegt eine starke Bande rot verschoben zu  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  bei  $1390\text{ cm}^{-1}$ . Beides könnte darauf hindeuten, dass in begrenztem Umfang monodentate Koordinierung auftritt.

$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  weist infolge der Komplexierung eine Rotverschiebung von  $962\text{ cm}^{-1}$  (Pentaaqua-uranyl) über  $934\text{ cm}^{-1}$  (pH 2,88) nach  $925\text{ cm}^{-1}$  (pH 3,62) auf. Die Breite der Banden deutet daraufhin, dass lediglich die Probe mit pH 2,88 mehrere nebeneinander vorliegende Spezies aufweisen sollte. Die Spektren der anderen beiden Proben sollten durch eine überwiegend vorliegende Spezies dominiert sein. Beim höchstem pH sollte es sich anhand der Bandenlage wie bei U-ac und U-suc um einen 1:3-Komplex handeln.

## EXAFS-Spektroskopie

In allen betrachteten Systemen wurden jeweils zwei EXAFS-Proben hergestellt und untersucht. Dies war hinreichend, da anhand der ausgewerteten Daten der UV/VIS- und IR-Spektroskopie große Ähnlichkeiten zu den bereits untersuchten Systemen U-ac und U-suc bestanden.

Die in Abbildung 3-57 als „prop 1:3“, „ $\beta$ HBS 1:3“ und „ac 1:3“ bezeichneten Spektren sind sich sehr ähnlich. Da der U-ac Komplex bereits als 1:3-Komplex identifiziert worden ist, sollten auch die jeweiligen Komplexe in den Systemen U-prop und U- $\beta$ HBS eine 1:3-Stöchiometrie aufweisen. Bemerkenswert ist außerdem das Spektrum der Probe „tricarb 2“, da es ebenfalls den 1:3-Komplexen stark ähnelt. Allerdings sollte hier erwähnt werden, dass bei dieser Probe starke Ausfällungen aufgetreten waren.

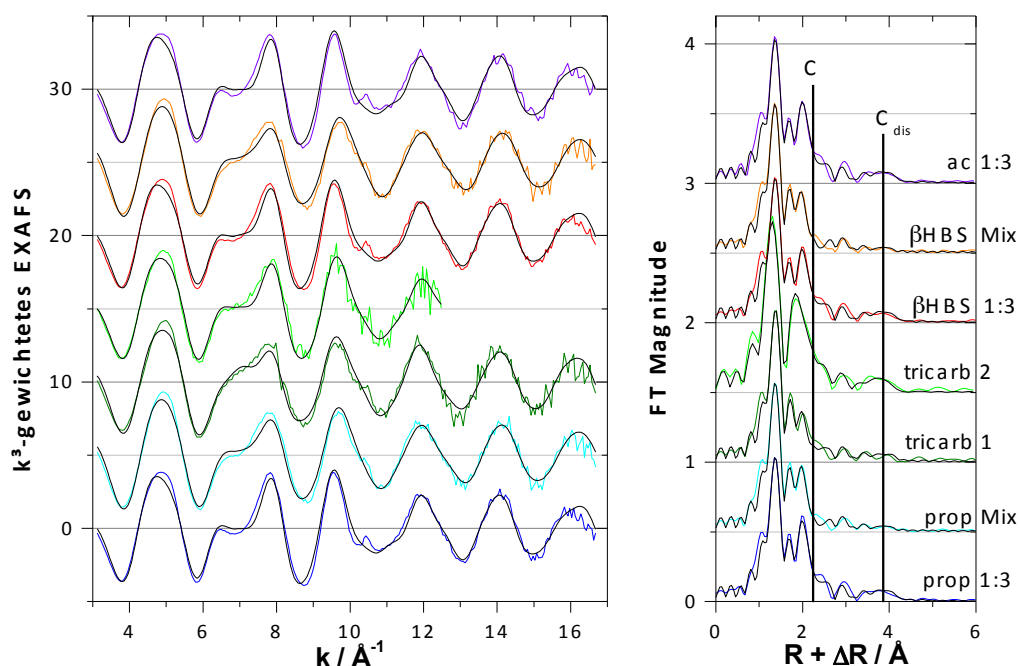


Abbildung 3-57: EXAFS-Spektren in den Systemen U-βHBS, U-tricarb und U-prop, sowie deren Fourier Transformatierte.

Nimmt man nun einen *shell-fit* der Spektren vor, so bestätigen sich die Ähnlichkeiten bezüglich der 1:3-Komplexe. Der Abstand der axialen Sauerstoffatome ist auf  $1,781(\pm 0,001)$  Å (Tab. 3-13) verlängert, während das Pentaquauranylion noch einen Abstand von  $1,764$  Å (Tab. 3-3) aufweist. Ebenso ist der  $O_{eq}$ -Abstand deutlich auf  $2,471$ – $2,473$  Å (Tab. 3-13) verlängert, wobei der  $DW(O_{eq})$  vergleichbar niedrig ( $0,0065$ – $0,0069$  Å<sup>2</sup>; Tab. 3-13) wie beim Pentaquauranylion ( $0,0067$  Å<sup>2</sup>, Tab. 3-3) bleibt. Kohlenstoff befindet sich, wie bei bidentater Koordinierung üblich, bei einem Abstand von  $2,88$  Å. Der distale Kohlenstoff hat einen Abstand von  $4,36$  Å. Es bleibt also festzuhalten, dass Propionsäure und β-Hydroxybuttersäure 1:3-Komplexe ausbilden, bei denen alle Liganden bidentat koordinieren. Damit kann eindeutig gezeigt werden, dass im System U-prop selbst beim 10-fachen Überschuss an Propionsäure (50 mM U(VI), 500 mM prop) kein 1:4-Komplex gebildet wird, sondern der 1:3-Komplex dominiert.

Die beiden aufgenommenen Spektren im System U-tricarb zeigen eine deutliche Verlängerung des  $O_{eq}$ -Abstandes auf  $2,43$ – $2,45$  Å. Dies macht eine bidentate Koordinierung plausibel. Weiterhin ist es sehr unwahrscheinlich, dass im Falle von tricarb alle drei Liganden bidentat koordinieren. Wahrscheinlicher ist, dass wie bei U-suc zwei Liganden bidentat koordinieren und der dritte monodentat.

Tabelle 3-13: EXAFS-Strukturparameter in den Systemen U-βHBS, U-tricarb und U-prop.

Probe	O <sub>ax</sub>		O <sub>eq</sub>			C		C <sub>dis</sub>	
	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW/Å <sup>2</sup>	N	r / Å	N	r / Å
UO <sub>2</sub> prop <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,782	0,0014	5,6	2,471	0,0065	3,3	2,879	6,7/	4,365
prop Mix	1,775	0,0015	5,3	2,433	0,0093	1,7	2,892	3,3/	4,336
tricarb 1	1,782	0,0013	6,1	2,430	0,0142	2,5	2,880	4,9/	4,364
tricarb 2	1,773	0,0014	4,8	2,446	0,0068	2,7	2,886	5,5/	4,345
UO <sub>2</sub> βHBS <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,782	0,0014	5,5	2,471	0,0072	3,2	2,880	6,3/	4,362
βHBS Mix	1,771	0,0015	5,4	2,424	0,0105	1,6	2,899	3,1/	4,327
UO <sub>2</sub> ac <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,780	0,0014	5,7	2,473	0,0069	3,3	2,879	6,6/	4,365

MS O<sub>ax</sub> an O<sub>ax</sub> gekoppelt | C<sub>dis</sub> umfasst SS C<sub>dis</sub> sowie den drei- und vierbeinigen MS C<sub>dis</sub> | DW(C) wurde auf 0,0042 Å<sup>2</sup> und DW(C<sub>dis</sub>) auf 0,00645 Å<sup>2</sup> festgehalten. | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers.

### 3.7.3 Zusammenfassung

Die UV/VIS-Spektroskopie zeigt, dass Propionsäure, β-Hydroxybuttersäure und Tricarbaldehyd bidentat koordinieren müssten. In Falle von prop und βHBS sind die Spektren der 1:3-Komplexe (Komponente bei höchstem pH) nahezu identisch zum 1:3-Komplex von U-ac. Somit sollte sich ein zu U-ac isostruktureller 1:3-Komplex bilden. Bei U-tricarb ist ähnlich wie bei U-suc die Ausbildung der Banden bei ~445 und ~460 nm weniger stark. Daher bildet sich wie bei U-suc ein gemischt monodentat-bidentater Komplex. Dies wird durch die IR-Spektren anhand der spektralen Aufspaltung Δν, die von 162 auf 80 cm<sup>-1</sup> sinkt und somit überwiegend bidentate Koordinierung bestätigt, untermauert. Dabei kann wie bei U-suc eine teilweise monodentate Koordinierung nicht ausgeschlossen werden, da im Bereich von 1600 cm<sup>-1</sup> eine Bande liegt. Die EXAFS-Spektren der Tricarbaldehyd zeigen ähnliches Verhalten wie bei U-suc, was wiederum für eine gemischte Koordinierung spricht. Die 1:3-Komplexe von prop und βHBS zeigen hingegen nahezu identische EXAFS-Spektren wie der Trisacetatouranylkomplex (Abb. 3-57, Tab. 3-13). Damit ist der Nachweis für die Bildung des hochsymmetrischen 1:3-Komplexes erbracht.

## 3.8 Komplexierung von Uran(VI) mit $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren

### 3.8.1 Literatur

#### 3.8.1.1 Glycolsäure ( $\alpha$ -Hydroxyessigsäure)

Die einfachste  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure ist die Glycolsäure bzw. Hydroxyessigsäure. Potentiometrische Messungen ergaben die aufeinanderfolgende Bildung von 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexen. Es wurde festgestellt, dass die Komplexbildungskonstante des 1:1-Komplexes verglichen mit denen von Acetat und Monochloroacetat höher ist [Ahrland 1953]. Daraus wurde geschlossen, dass der 1:1-Komplex ein Chelatkomplex sei. Außerdem wurde festgestellt, dass spätestens beim 1:3-Komplex keine ausschließlich chelatartige Anbindung möglich sei.

Aus einer starken Abweichung von der Linearität des Plots von  $\log K_{UO_2lig}$  gegen  $pK_s$  (Abb. 2-14), konnte ebenfalls der Schluss gezogen werden, dass die  $\alpha$ -Hydroxygruppe an der Koordinierung beteiligt ist [Magon 1974]. Weiterhin konnte dieselbe Arbeit nachweisen, dass  $\beta$ - und  $\gamma$ -Hydroxycarbonsäuren der Linearität folgen und somit die Hydroxygruppe nicht an der Komplexbildung beteiligt ist.

Di Bernardo et al. (1976) betrachteten außerdem noch die Änderungen der freien Enthalpie  $\Delta G$ , der Enthalpie  $\Delta H$  und der Entropie  $\Delta S$ . Im Vergleich mit Acetat konnten die Autoren ebenfalls feststellen, dass der 1:1-Komplex höchstwahrscheinlich chelatartig an Uran(VI) bindet. Dieser chelatartige Charakter nimmt für die folgenden Komplexe sukzessive ab.

Kakihana et al. (1987) führten  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-Messungen durch. Dabei konnte festgestellt werden, dass das Signal des alkoholischen Kohlenstoffs (NMR) in zwei Komponenten aufspaltet. Daraus wurde geschlossen, dass die OH-Gruppen teilweise sowohl in protonierter als auch deprotonierter Form vorliegen. Außerdem wurde sowohl für den 1:1- als auch den 1:2-Komplex die Ausbildung von 5-Ringchelaten postuliert. Die Bildung eines 1:3-Komplexes ist somit fraglich oder muss auf einer anderen Struktur basieren, da der Bindungswinkel  $O_{eq,1}UO_{eq,2}$  für chelatartige Komplexe zu groß ist, um eine Koordinationszahl von 6 in der äquatorialen Schale zu ermöglichen. Eine Erhöhung der spektralen Aufspaltung  $\Delta\nu$  zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Valenzschwingung der Carboxygruppe zeigt monodentate Koordinierung der Carboxygruppe an (Anmerkung: Es wird in der Arbeit von Kakihana et al. nicht zwischen monodentaten und chelatartigen Komplex unterschieden.), wobei keine Hinweise für bidentate Anbindung der Carboxygruppe sichtbar wurden.

Das System U-glyc wurde in einer Studie von Moll et al. mittels UV/VIS, TRLFS und EXAFS untersucht [Moll 2003]. Der gefundene äquatoriale Sauerstoffabstand war nie größer als 2,40 Å, was prinzipiell auf monodentate Koordinierung hindeutet. Eine Lösung bei pH 3,7 sollte entsprechend der berechneten Spezierung zu 80 % den 1:3-Komplex enthalten und

zeigte einen  $O_{eq}$ -Abstand von 2,38 Å, was auf monodentate Koordinierung hindeutet. Eine weitere Probe bei pH 8 sollte zu 92 % den Komplex  $UO_2(H_1glyc)_2^{2-}$  enthalten. Allerdings wurde bei der Messung ein U-U Abstand von 3,81 Å gefunden. Dies wurde auf die mögliche Bildung eines Dimers zurückgeführt, die das verwendete Speziierungsmodell in Frage stellt. Jedoch wurde dabei nicht beachtet, dass Allen et al. (1996) für ein U-tar Dimer einen deutlich längeren U-U Abstand von 3,95 Å gefunden hatten.

Szabó et al. (2006) wiesen in einem Review unter anderem daraufhin, dass klassische Methoden zur Bestimmung der Stöchiometrie, gerade bei  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, an ihre Grenzen stoßen, da nicht unterschieden werden kann, an welcher Stelle die Deprotonierung erfolgt. So unterscheiden sich  $UO_2H_1glyc(H_2O)_3^0$  und  $UO_2(OH)glyc(H_2O)_2^0$  zwar strukturell, aber stöchiometrisch gesehen sind beide Komplexe gleich. Bei  $UO_2H_1glyc^0$  wäre die OH-Gruppe deprotoniert und die Anbindung würde als Chelat erfolgen. Bei  $UO_2(OH)glyc^0$  wäre eines der drei koordinierten Wassermoleküle deprotoniert und die Anbindung würde bidentat oder über ein Chelat mit protonierter OH-Gruppe erfolgen. Entsprechend ihrer  $^{13}C$ -NMR-Messungen existieren mit steigendem pH nacheinander die drei bidentaten Komplexe (1:1, 1:2 und 1:3),  $UO_2H_1glyc^0$  (1:1-Chelat),  $UO_2(H_1glyc)glyc^-$  (1:2 gemischt Chelat und bidentat) und  $UO_2(H_1glyc)_2^{2-}$  (1:2-Chelat). Die von Moll et al. (2003) gefundene U-U-Wechselwirkung lässt sich mit keinem dieser Komplexe erklären, wobei vergleichbare Konzentrationsverhältnisse herrschten und der pH bis pH 7 erhöht worden ist.

#### 3.8.1.2 Milchsäure ( $\alpha$ -Hydroxypropionsäure)

Unter Anwendung potentiometrischer [Crutchfield 1962; Thun 1967; Magon 1974; Lundqvist 1984] und spektrophotometrischer [Miyake 1967] Titrationsen wurden folgende Komplexe im System U(VI)-lac festgestellt:



Aufgrund der relativ hohen Komplexbildungskonstante des 1:1-Komplexes verglichen mit  $\beta$ -Hydroxypropionsäure wurde für den 1:1-Komplex eine chelatartige Struktur postuliert [Crutchfield 1962]. Weiterhin konnte eine deutliche Abweichung von der Linearität des Plots von  $\lg K_{UO_2lig}$  gegen  $pK_s$  (Abb. 2-14) festgestellt werden [Miyake 1967, Magon 1974]. Damit sollten die Komplexe chelatartigen Charakter zeigen. Ohne weitere Hinweise wurde auch für den 1:3-Komplex eine chelatartige Anbindung aller drei Liganden postuliert [Miyake 1967].

Verma et al. (1967) diskutierten die Möglichkeit der Polymerisierung im System U-lac. Nach ihren Untersuchungen hydrolysiert der Komplex  $UO_2lac^+$  zu  $UO_2(OH)lac^0$ . Dieser Komplex kann in der Folge zu  $(UO_2)_2(OH)_2lac_2^0$  dimerisieren. Vergleichbar mit U-glyc konnte mittels IR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass die 1:1- und 1:2-Komplexe von U-lac Chelate ausbilden [Kakihana 1987].



### 3.8.1.3 $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure

Durch potentiometrische Titration [Thun 1967; Magon 1974] konnten folgende Komplexe nachgewiesen werden:



Wie andere  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren zeigt auch  $\alpha$ HIBS eine deutliche Abweichung von der Linearität des  $\lg K_{UO_2lig}$  gegen  $pK_s$  Plots (Abb. 2-14) [Magon 1974]. Daher soll eine chelatartige Koordinierung vorliegen.

EXAFS-Messungen zeigten allerdings eine Verlängerung des  $O_{eq}$ -Abstandes im sauren pH-Bereich auf 2,43 Å [Moll 2003]. Außerdem konnte auch Kohlenstoff bei dem für bidentate Koordinierung typischen Abstand von ~2,8–2,9 Å festgestellt werden. Dies wurde als Hinweis auf eine dominierend bidentate Komplexierung gedeutet. Allerdings zeigte der mögliche 1:3-Komplex zwar 3 Kohlenstoffatome bei 2,89 Å, wies aber auch einen sehr hohen DW für die  $O_{eq}$ -Schale von 0,0115 Å<sup>2</sup> auf. Daher liegen entweder mehrere Spezies nebeneinander vor oder die bidentate Anbindung erfolgt aufgrund der sterischen Behinderungen (isobuttersäure) mit zwei deutlich unterschiedlichen  $O_{eq}$ -Abständen. Bei neutralem bis leicht basischem pH verkürzt sich der  $O_{eq}$ -Abstand auf 2,36 Å und Kohlenstoff wird bei ~3,25 Å detektiert. Die Autoren erklären dieses Verhalten dadurch, dass nach Bildung der bidentaten Komplexe (1:1–1:3), ein gemischt chelatartiger und bidentater 1:2-Komplex  $UO_2(\alpha HIBS)(H_{-1}\alpha HIBS)^-$  sowie ein ausschließlich chelatartiger 1:2-Komplex  $UO_2(H_{-1}\alpha HIBS)_2^{2-}$  gebildet werden. Das zugrunde liegende Spezierungsmodell geht dabei auf Szabó et al. (2000) zurück, die das System U- $\alpha$ HIBS mittels potentiometrischer Titration und NMR untersuchten.

## 3.8.2 Ergebnisse und Diskussion

### UV/VIS-Spektroskopie

Von den  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wurden alle während der Literaturrecherche erwähnten Säuren mittels UV/VIS untersucht, d. h. Glycolsäure (Abb. 6-4), Milchsäure (Abb. 3-58) und  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (Abb. 6-7). Begonnen wird mit der Milchsäure, da bei dieser der größere spektroskopische Aufwand betrieben worden ist.

Die Spektren der mit Sicherheit monomeren Spezies bei niedrigem pH scheinen eher den Spektren von U-tar (Abb. 3-41) zu gleichen als den Spektren von U-ac (Abb. 3-9), was an den beiden lokalen Maxima bei ~458 und ~473 nm zu erkennen ist. Daher sollte eine chelatartige Koordinierung der monomeren Komplexe wahrscheinlicher als die bidentate sein.

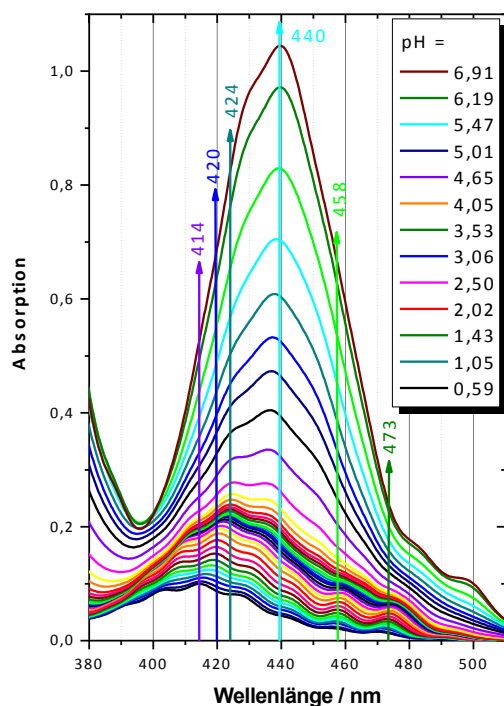


Abbildung 3-58: UV/VIS-Spektren im System U-lac (10 mM [U]; 0,5 M [lac]).

Dies widerspricht den bisherigen Erkenntnissen in der Literatur, da dort die Bildung bidentater Komplexe postuliert wurde. Außerdem treten, erkennbar an der deutlich erhöhten Absorption, auch polynukleare Spezies auf. Zumindest ähnelt das Spektrum beim höchsten pH dem Spektrum des extrahierten U-tar Trimers (Abb. 3-41) sehr. Ein Dimer tritt hingegen entweder nicht auf oder ist entgegengesetzt zu U-tar nicht als dominierende Spezies vorhanden. Die Extraktion der Einzelkomponentenspektren dürfte hier bei der Interpretation der Ergebnisse weiterhelfen.

Die Anwendung der FA deutet auf die Anwesenheit von 5 Einzelkomponenten. Abbildung 3-59 zeigt die Ergebnisse der FA.

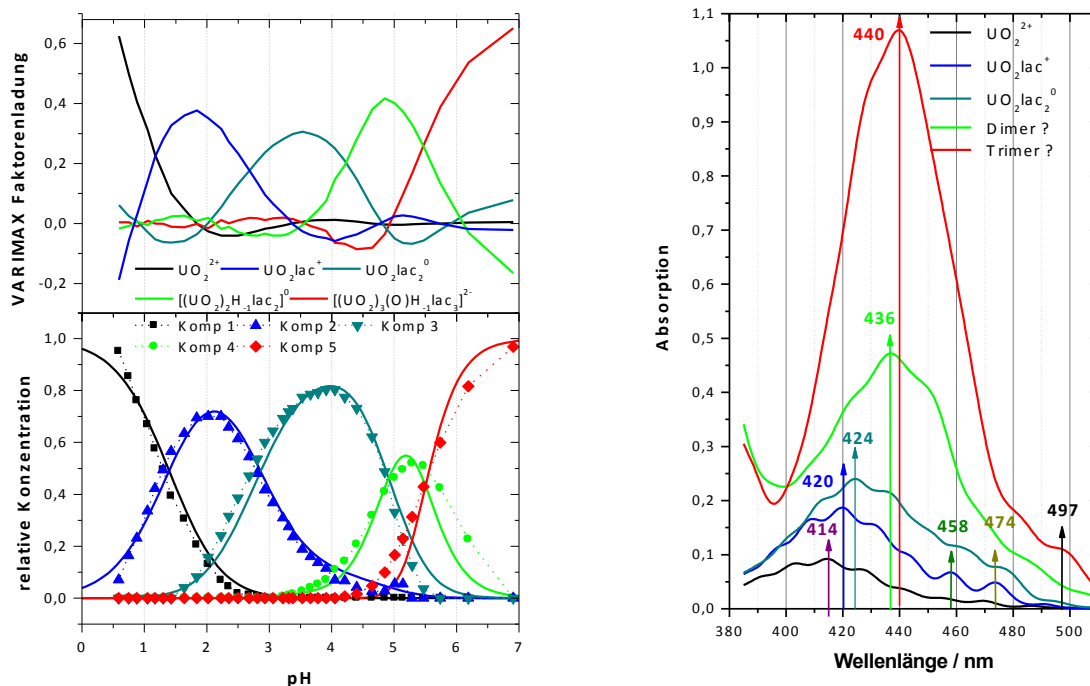


Abbildung 3-59: VARIMAX Faktorenladung (links, oben), und mittels FA berechnete relative Konzentrationen (links, unten, Punkte) im System U-lac anhand der UV/VIS-Daten im Vergleich mit der mittels pHab berechneten Spezierung (Linien), sowie die Einzelkomponentenspektren (rechts, Linien) der UV/VIS-Serie von U-lac.

Bei den Einzelkomponenten handelt es sich um das Pentaquauranylion, einen monomeren 1:1-Komplex,  $\text{UO}_2\text{lac}^+$ , einen monomeren 1:2-Komplex,  $\text{UO}_2\text{lac}_2^0$ , ein Dimer mit einer mög-

lichen Zusammensetzung von  $(\text{UO}_2)_2(\text{H-lac})_2^0$  und ein Trimer mit der möglichen Zusammensetzung  $(\text{UO}_2)_3(\mu_3\text{-O})(\text{H-lac})_3^{2-}$ . Das Spektrum des 1:1-Komplexes ist sehr gut vergleichbar mit dem von U-tar (Abb. 3-41) und U-malon. Die Maxima liegen bei 420, 458 und 474 nm (U-tar: 420, 458 und 474 nm). Das Spektrum des 1:2-Komplexes zeigt eine Verschiebung dieser drei Maxima zu höheren Wellenlängen. Dies ist auch im System U-malon der charakteristische Unterschied zwischen 1:1- und 1:2-Komplex. Zudem ist die Absorption des 1:2-Komplexes etwas größer als beim 1:1-Komplex, was ebenfalls ein Merkmal im System U-malon (Abb. 3-28) ist.

Aufgrund des Auftretens polynuklearer Spezies, die eine deutlich höhere Absorption als monomere Spezies zeigen, sind die charakteristischen Maxima des extrahierten Spektrums des 1:2-Komplexes, ziemlich undeutlich. Verkürzt man die Serie auf  $\text{pH} < 3,5$ , so kann man die Einflüsse der polynuklearen Spezies ausblenden, da diese erst bei höherem pH gebildet werden. Durch die Verkürzung der Serie wird es möglich, auch die Absorptionsmaxima des 1:2-Komplexes genau zuzuweisen (siehe Abb. 3-60). Vergleichbar mit U-malon verschieben sich die Maxima der beiden kleineren Banden bei  $\sim 460$  und  $\sim 475$  nm beim Übergang von 1:1- in 1:2-Komplex um wenige Nanometer.

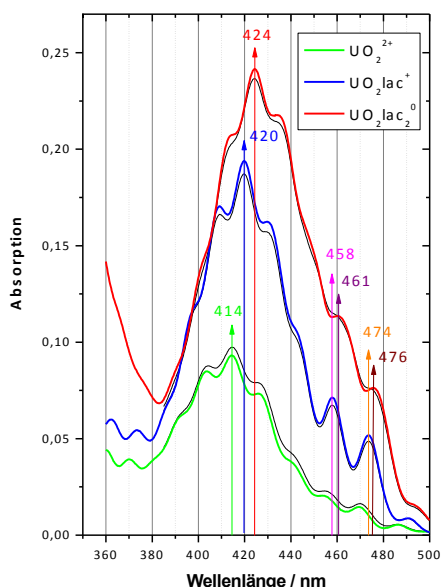


Abbildung 3-60: Einzelkomponenten UV/VIS-Spektren der monomeren Komplexe im System von U-lac nach Verkürzung der Serie auf  $\text{pH} < 3,5$  (bunt) und mit komplettem Datensatz (schwarz).

Eine deutliche Verschiebung des Maximums bei  $\sim 420$  nm ist aber ein Alleinstellungsmerkmal des Systems U-lac. Jedoch ist es aufgrund der sehr großen Ähnlichkeiten zwischen den 1:1-Komplexen im System U-tar und U-lac wahrscheinlich, dass ein 1:2-Komplex im System U-tar gleiche Eigenschaften zeigen würde. Dieser wird aber durch das deutlich stabilere Dimer im System U-tar unterdrückt.

Auf die UV/VIS-Serien von Glycolsäure und  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure wurde ebenfalls die FA angewendet, um die Einzelkomponentenspektren zu isolieren.

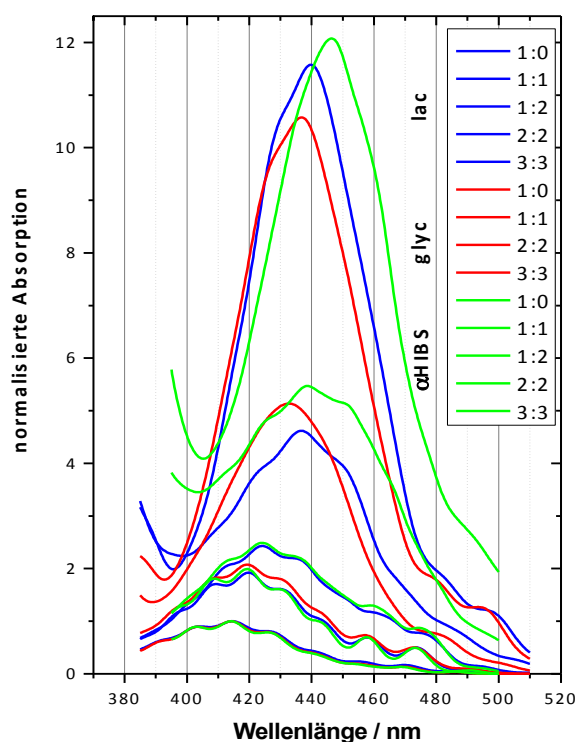


Abbildung 3-61: Einzelkomponenten UV/VIS-Spektren im System U-lac (blau), U-glyc (rot) und U- $\alpha$ HIBS (grün). Spektren normalisiert auf die Absorption des Pentaquauranylion der jeweiligen Serie im Maximum (414 nm).

Die drei Serien (Einzelkomponenten in Abb. 3-61) zeigen prinzipiell gleiches Verhalten. Mit Erhöhung des pH bilden sich zuerst monomere 1:1-Komplexe, die ein untereinander sehr ähnliches Spektrum zeigen. Danach erfolgt ein Übergang zu monomeren 1:2-Komplexen, der erkennbar an einer Verschiebung des Maximums von 420 nm auf 424 nm ist. Außerdem verschieben sich auch noch die lokalen Maxima bei  $\sim 460$  nm und 475 nm. Die Absorption im Maximum ist im Vergleich mit dem Pentaquauranylion um den Faktor 2,0 ( $\pm 0,1$ ) erhöht für die 1:1-Komplexe und um den Faktor 2,4 ( $\pm 0,1$ ) für 1:2-Komplexe. Im System U-glyc wurde allerdings kein 1:2-Komplex detektiert, da das Ligand:Uran Verhältnis deutlich niedriger war (5:1 statt 25:1). Aufgrund all dieser Ähnlichkeiten, ist davon auszugehen, dass die monomeren Komplexe von  $\alpha$ -Hydroxymonocarbonsäuren eine chelatartige Koordinierung unter Einbeziehung der Hydroxygruppe zeigen.

Bei weiterer Erhöhung des pH bildet sich in allen Systemen wahrscheinlich ein Dimer. Das Absorptionsmaximum liegt bei 432–438 nm und die Absorption erhöht sich um den Faktor 5,0 ( $\pm 0,5$ ) verglichen mit dem Pentaquauranylion.

Bei neutralem pH zeigen alle Serien wahrscheinlich die Ausbildung eines Trimers. Das Trimer zeichnet sich durch ein Absorptionsmaximum zwischen 436–446 nm und eine Erhöhung der Absorption im Maximum um 11,3 ( $\pm 0,8$ ) aus.

### IR-Spektroskopie

IR-Spektroskopie wurde nur auf das System U- $\alpha$ HIBS angewendet, da hier in der Literatur über eine Verlängerung des U-O<sub>eq</sub> Abstandes berichtet wurde [Moll 2003], was eindeutig auf bidentate Koordination hinweisen würde. Bidentate Koordination ist allerdings im Widerspruch zu den UV/VIS-Ergebnissen, die für eine gleichartige Koordinierung wie bei U-tar sprechen, also chelatartige Koordinierung.

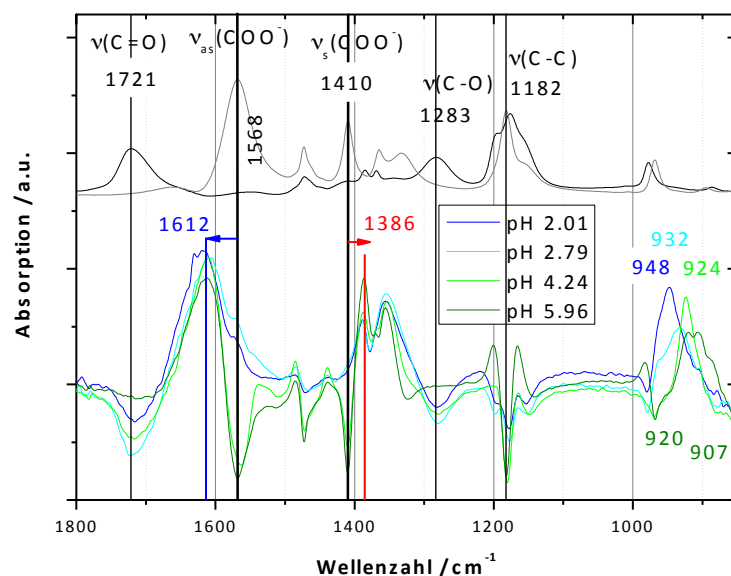


Abbildung 3-62: IR-Spektren der protonierten und deprotonierten Form der  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (oben), sowie Differenz-IR Spektren im System U- $\alpha$ HIBS (10 mM [U]; 0,25 M [ $\alpha$ HIBS]) gegen  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (0,25 M) unter Variation des pH (unten).

Die Differenz-IR Spektren zeigen unabhängig vom betrachteten pH eine Vergrößerung der spektralen Aufspaltung der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe (Abb. 3-62). Dabei wird  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  von 1568  $\text{cm}^{-1}$  (freier Ligand) nach 1612  $\text{cm}^{-1}$  blau verschoben und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  wird von 1410  $\text{cm}^{-1}$  (freier Ligand) nach 1386  $\text{cm}^{-1}$  rot verschoben. Damit ist der Nachweis für eine monodentate Anbindung der Carboxygruppe im pH-Bereich von pH 2–6 erbracht. Ferner finden sich keine Hinweise auf bidentate Komplexierung.

### EXAFS-Spektroskopie

Aus der Gruppe der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wurde das System U-lac einer Untersuchung mittels EXAFS (Abb. 6-21) unterzogen, da die Systeme U-glyc und U- $\alpha$ HIBS bereits in der Literatur untersucht worden sind [Moll 2003].

Tab. 3-14 zeigt die anhand der UV/VIS-Speziierung berechneten Anteile der Einzelkomponenten an den Proben, sowie die FA-berechneten Werte anhand von EXAFS. Die Ergebnisse beider Techniken stimmen sehr gut überein. Das Pentaquauranylion findet bei EXAFS keine Berücksichtigung, da kein Spektrum mit ausreichendem Anteil aufgenommen worden ist. Der dadurch entstehende Fehler sollte sehr gering sein, da laut UV/VIS nur 8 % bei pH 2,35 vorliegen.

Tabelle 3-14: Vergleich der aus den UV/VIS- bzw. EXAFS-Spektren mittels FA berechneten Anteile der Einzelkomponenten.

Probe	Anteil der Komponenten anhand von UV/VIS (UV) und EXAFS (EX) in %									
	1:0		1:1		1:2		2:2		3:3	
pH	UV	EX	UV	EX	UV	EX	UV	EX	UV	EX
7,00	0	n.b.	<1	0*	<1	0*	1	0*	99	100*
5,40	0	n.b.	1	0*	17	11	50	69	32	20
4,75	0	n.b.	5	16	57	54	37	29	1	1*
4,20	<1	n.b.	10	16	80	75	10	10	<1	0
3,20	<1	n.b.	33	39	65	61	1	0*	0	0
2,35	8	n.b.	69	78	23	22	<1	0*	0	0

n. b. nicht berechnet | \* konstant.

Die EXAFS-Spektren der mittels FA extrahierten Komponenten (Abb. 3-63) zeigen für die potentiellen polynuklearen Spezies ein Signal bei 3,8 Å (Dimer) bzw. ein sehr starkes Signal bei 3,6 Å (Trimer) (jeweils nicht um die Phasenverschiebung korrigiert). Dieser Befund ist sehr gut mit dem System U-tar vergleichbar (Abb. 3-44).

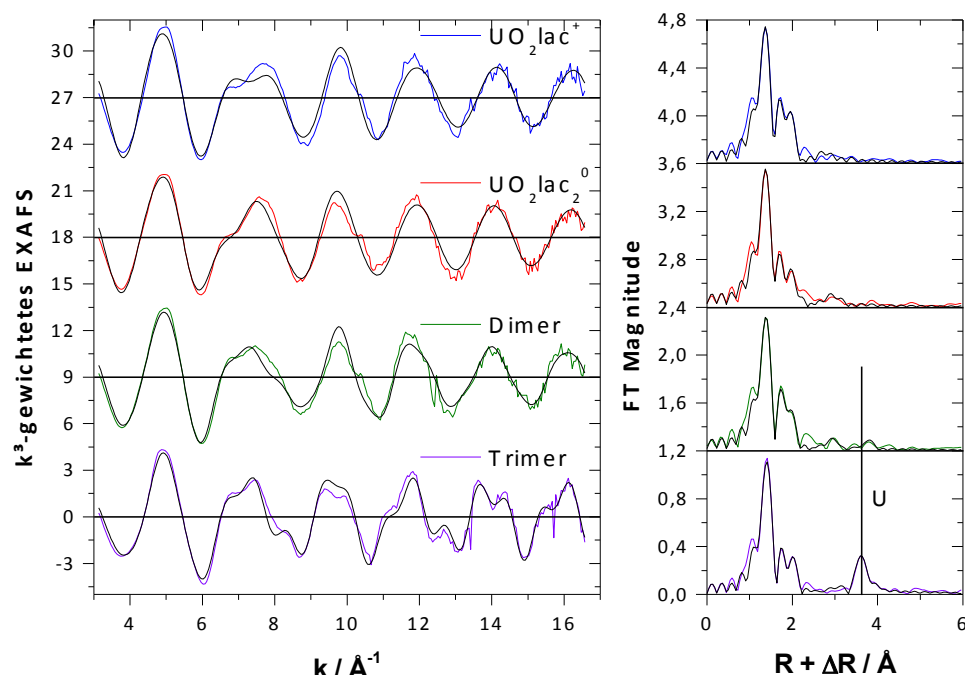


Abbildung 3-63: Einzelkomponenten EXAFS-Spektren im System U-lac und ihre FTs.

Die gefitteten Uran–Uran Abstände der polynuklearen Spezies (Tab. 3-15) betragen 3,81 Å (Trimer) und 3,93 Å (Dimer) und stimmen damit sehr gut mit den im System U-tar (Tab. 3-8, 3-9 und 3-10) bestimmten Abständen überein. Die polynuklearen Spezies zeigen außerdem auch eine deutliche Verkürzung des O<sub>eq</sub>-Abstandes, was auf eine chelatartige Koordinierung schließen lässt.

Tabelle 3-15: EXAFS-Strukturparameter der Einzelkomponentenspektren im System U-lac.

	Atom	N	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>
[UO <sub>2</sub> ]lac(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	O <sub>ax</sub>	2,0*	1,772(1)	0,0016(1)
	O <sub>eq</sub>	4,8(3)	2,390(4)	0,0089(7)
	C	2,2(6)	3,52(2)	0,006*
[UO <sub>2</sub> ]lac <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> ] <sup>0</sup>	O <sub>ax</sub>	2,0*	1,777(1)	0,0014(1)
	O <sub>eq</sub>	4,9(5)	2,413(6)	0,014(1)
	C	2,0(6)	3,52(2)	0,006*
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>1</sub> lac) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	O <sub>ax</sub>	2,0*	1,785(1)	0,0014(1)
	O <sub>eq</sub>	4,6(3)	2,367(4)	0,0089(8)
	C	1,5(7)	3,49(3)	0,006*
	U	0,7(2)	3,93(1)	0,006*
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -O)(H <sub>1</sub> lac) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	O <sub>ax</sub>	2,0*	1,796(1)	0,0014(1)
	O <sub>cent</sub>	1*	2,19(1)	0,0037(6)
	O <sub>eq</sub>	4,7(4)	2,375(6)	0,0076(5)
	C	1,7(5)	3,31(2)	0,006*
	U	2,0(4)	3,814(2)	0,0046(5)
	O <sub>ax,dis</sub>	4*	4,31(2)	0,008(2)

MS O<sub>ax</sub> an O<sub>ax</sub> gekoppelt | \* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers | (...) Standardabweichung.

Im Vergleich mit der Literatur ist es sehr wahrscheinlich, dass die in den Systemen U-glyc und U- $\alpha$ HIBS von Moll et al. (2003) beobachteten, möglichen U-U-Wechselwirkungen, auf die Ausbildung trimerer Komplexe hinweisen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten Ergebnissen in den Systemen U-lac (Tab. 3-15) und U-tar (Tab. 3-8), in denen ein U-U Abstand von 3,81 Å mittels *shell-fit* nachgewiesen werden konnte.

Bei den beiden monomeren Spezies ist eine starke Diskrepanz festzustellen. Während der 1:1-Komplex noch eine Verkürzung des O<sub>eq</sub>-Abstandes auf 2,39 Å zeigt, der durch chelatartige Koordinierung erklärt werden kann, verlängert sich dieser für den 1:2-Komplex auf 2,41 Å. Dabei muss allerdings auch angemerkt werden, dass der DW(O<sub>eq</sub>) beim 1:2-Komplex deutlich höher ist als bei allen bisherigen Messungen. Daher dürfte der bestimmte Wert deutlich stärker fehlerbehaftet sein und eine chelatartige Koordinierung ist somit weiterhin möglich.

### 3.8.3 Zusammenfassung

$\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren verhalten sich prinzipiell wie die Weinsäure. Nach Bildung monomerer Komplexe bilden sich zunächst Dimere, die bei weiterer pH-Erhöhung in Trimere übergehen. Jedoch ist festzustellen, dass die Dimere der einfachen  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren weit weniger stabil sind als die der Weinsäure. Dies zeigt sich darin, dass die jeweiligen Dimere in den betrachteten Systemen nicht über einen breiten pH-Bereich die Spezierung do-

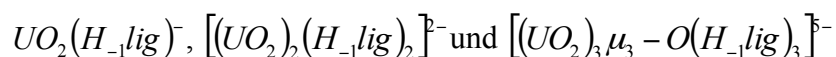
minieren, wie dies bei U-tar der Fall war. Im Gegensatz zu U-tar ist bei den hier untersuchten Systemen auch die Bildung von 1:2-Komplexen zu beobachten, was bei U-tar durch die höhere Stabilität des Dimers nicht möglich war. Alle auftretenden Komplexe zeigen chelatartige Koordinierung. Die oligomeren Komplexe der Milchsäure zeigen vergleichbare U-U-Abstände (Dimer: 3,93 Å (lac, Tab. 3-15; tar, Tab. 3-9); Trimer: 3,81 Å (lac, Tab. 3-15; tar, Tab. 3-8)), wodurch eine vergleichbare Struktur nachgewiesen ist.

## 3.9 Komplexierung von Uran(VI) mit $\alpha$ -Hydroxydi- und -tricarbonsäuren

### 3.9.1 Literatur

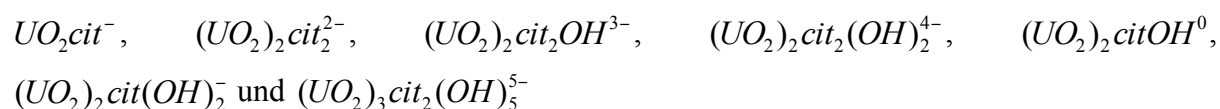
Zu den wichtigsten Vertretern der  $\alpha$ -Hydroxyoligocarbonsäuren zählen neben der Weinsäure die Äpfelsäure (2-Hydroxybutandisäure) und die Citronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure). Die Komplexierung der beiden letztgenannten Säuren mit Uran(VI) wird im Folgenden untersucht.

Feldman et al. (1960) beschäftigten sich mit der Komplexierung von Uran(VI) mit Wein-, Äpfel- und Citronensäure. Dabei wurden folgende Komplexe in allen Systemen festgestellt:



Allen et al. (1996) analysierten die Dimere mittels EXAFS-Spektroskopie. Sie konnten eine U-U-Wechselwirkung bei einem Abstand von 3,95 Å (tar) bzw. 3,93 Å (malat, cit) feststellen. Des Weiteren wurden für U-malat zwei Typen von  $O_{eq}$  festgestellt:  $2,7 \cdot O_{eq,1}$  bei 2,33 Å und  $2,7 \cdot O_{eq,2}$  bei 2,45 Å. Bei U-cit trat nur eine  $O_{eq}$ -Schale auf mit  $5,0 \cdot O_{eq,1}$  bei 2,38 Å. Weiterhin wurden  $2,0 \cdot C$  bei 2,94 Å (malat, cit) mittels *shell-fit* angepasst. Die Dimere aller drei Systeme sollten demnach eine ähnliche Struktur aufweisen wie der von Rajan et al. (1964) vorgeschlagene ringförmige Chelatkomplex B (Abb. 3-38 rechts).

Umfangreiche Untersuchungen im System U-cit mittels Potentiometrie und UV/VIS-Messungen wurden auch von Berto et al. (2011) vorgenommen. Unter Variation von Konzentration, Ionenstärke und eingesetztem Elektrolyt wurden 7 Komplexe identifiziert:



Dabei sollte aber angemerkt werden, dass unter Vernachlässigung der beiden 2:1-Komplexe eine nur geringfügig schlechtere Anpassung der potentiometrischen Ergebnisse erreicht werden konnte. Vergleichbar mit den Erkenntnissen von Feldman et al. (1960) dominiert zwi-



schen pH 3–4 der (2:2:0)-Komplex, welcher mit Erhöhung des pH Wertes hauptsächlich in den (2:2:–1)- und (2:2:–2)-Komplex übergeht. Zwischen pH 6–7 wird der (3:2:–5)-Komplex dominant. Die übrigen Komplexe lagen meist nur mit geringen Anteilen vor.

### 3.9.2 Ergebnisse und Diskussion

#### UV/VIS-Spektroskopie

Die Systeme U-malat (Abb. 6-8) und U-cit (Abb. 6-9) wurden bei Zusammensetzungen von  $[U] = 10$  mM (malat) bzw.  $[U] = 20$  mM (cit) und einer Ligandkonzentration von 250 mM untersucht. FA deutet in beiden Fällen auf die Anwesenheit von 5 Spezies hin. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren der beiden Systeme, wurden alle Spektren durch die Absorption des Pentaquaauranyliums im Maximum (414 nm) geteilt und somit dieses Maximum auf 1 normiert.

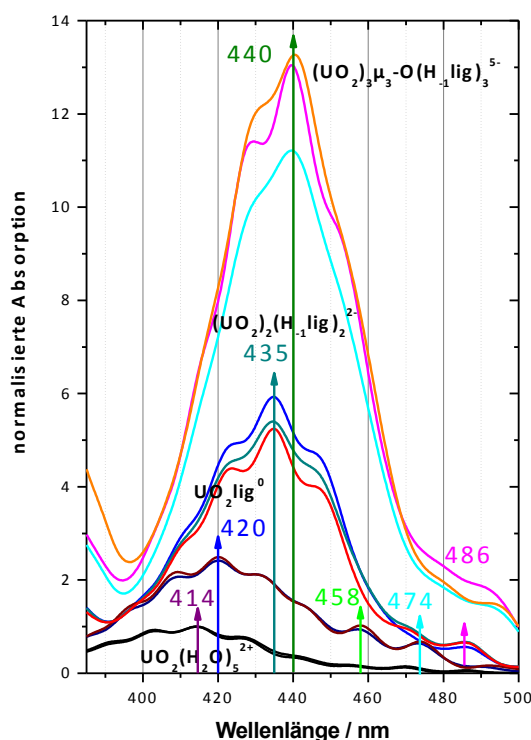


Abbildung 3-64: Einzelkomponenten UV/VIS-Spektren im System U-malat (Blautöne) und U-cit (Rottöne). Spektren normalisiert durch Division durch die Absorption des Pentaquaauranyliums der jeweiligen Serie im Maximum (414 nm).

Die beiden 1:1-Komplexe zeigen ein Maximum bei 420 nm sowie zwei lokale Maxima bei 458 nm und 474 nm. Vergleichbare Beobachtungen können bei U-tar (Abb. 3-41) und U-lac (Abb. 3-59) gemacht werden.

Die Spektren der möglichen Dimere ähneln auch denen von U-tar bzw. U-lac. Im System U-malat können zwei Spektren extrahiert werden, die beide einer dimeren Struktur zugeordnet werden können. Die Positionen der Maxima liegen bei 435 nm und sind sehr gut mit denen von U-tar (433 nm) und U-lac (436 nm) vergleichbar (siehe Abb. 3-41 bzw. 3-59). Schließlich bilden sich dann in beiden Systemen noch Trimere aus, deren Maximum bei 440 nm liegt. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sämtliche  $\alpha$ -Hydroxyoligocarbonsäuren ähnliche UV/VIS-Spektren liefern. Wie von Feldman et al. (1960) berichtet liegen bei pH 2–4 hauptsächlich Dimere und bei neutralem pH Trimere vor.

#### EXAFS-Spektroskopie

In beiden Systemen wurden je 3 EXAFS-Proben hergestellt, um den 1:1-Komplex, das Dimer und Trimer zu untersuchen. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 3-65 dargestellt und die erhaltenen Strukturparameter in Tabelle 3-16.

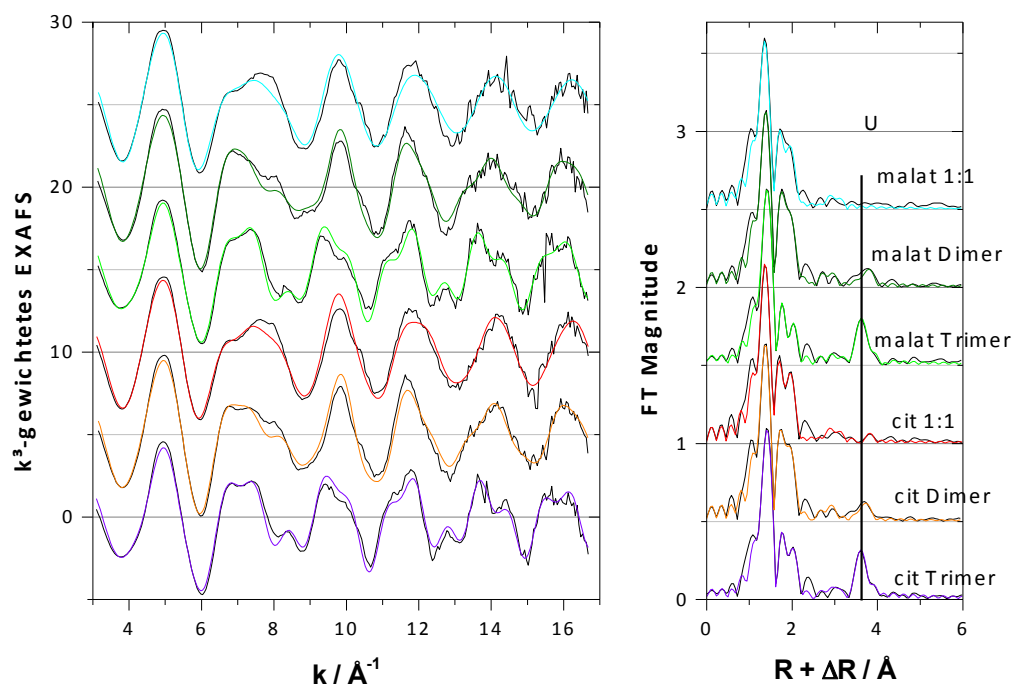


Abbildung 3-65: EXAFS-Spektren der Systeme U-cit und U-malat.

Die möglichen Trimere zeigen einen U-U Abstand von 3,80 Å (cit) bzw. 3,82 Å (malat). Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen in den Systemen U-tar (3,81 Å, Tab. 3-8) und U-lac (3,81 Å, Tab. 3-14). Ebenfalls können das zentrale  $\mu_3$ -O bei einem Abstand von 2,20 Å (cit) bzw. 2,19 Å (malat) angepasst werden. Die restlichen äquatorialen Sauerstoffatome befinden sich ebenfalls bei einem verkürzten Abstand von 2,37 Å (cit) bzw. 2,36 Å (malat), was auf eine chelatartige Anbindung hinweist. Die distalen axialen Sauerstoffatome weisen einen Abstand von 4,33 Å (cit) bzw. 4,36 Å (malat) auf.

Die möglichen Dimere zeigen einen deutlich längeren U-U Abstand von 3,90 Å (cit) bzw. 3,93 Å (malat) als die jeweiligen Trimere. Die Dimere in den Systemen U-tar und U-lac zeigen denselben U-U Abstand wie U-malat. Die Kohlenstoffatome sind unsicher, da ein stabiler Fit nur möglich ist, wenn entweder CN oder DW konstant gehalten werden. Der  $O_{eq}$ -Abstand ist in beiden Fällen deutlich auf 2,36 Å verkürzt und weist außerdem einen sehr geringen DW von 0,006 Å auf.

Die als Monomere ausgezeichneten Spektren sind jeweils eine Mischung aus Pentaqua-uranyl, Monomer und Dimer, in der das Monomer den größten Anteil ausmacht. Im Spektrum von U-cit kann beispielsweise sogar noch ein U-U Abstand angepasst werden, der durch den geringen Anteil des Dimers verursacht wird. Eine zweifelsfreie Argumentation über die vorherrschende Art der Koordinierung ist deshalb schwer möglich. Hilfreich kann jedoch ein Vergleich mit den Systemen U-tar und U-lac sein, in denen das Monomer mittels FA als Einzelkomponente extrahiert werden kann. Diese Diskussion soll in der Zusammenfassung zu den wässrigen U(VI)-Komplexen geführt werden.

Tabelle 3-16: EXAFS-Strukturparameter in den Systemen U-cit und U-malat.

		Citrat			Malat		
	RS	N	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>
Monomer	O <sub>ax</sub>	2,0*	1,772(1)	0,00125(7)	2*	1,773(1)	0,00166(9)
	O <sub>eq</sub>	4,9(3)	2,387(4)	0,0081(6)	5,4(4)	2,382(4)	0,0096(8)
	C	2*	3,51(2)	0,004(1)	2*	3,51(2)	0,006(2)
	U	0,4(2)	3,94(2)	0,00561*	-	-	-
Dimer	O <sub>ax</sub>	2*	1,784(1)	0,00139(7)	2*	1,789(1)	0,00146(8)
	O <sub>eq</sub>	4,8(2)	2,364(3)	0,0060(4)	4,7(2)	2,357(3)	0,0057(4)
	C	4*	3,40(3)	0,016(4)	4*	3,33(2)	0,012(3)
	U	1*	3,903(6)	0,0056(5)	1*	3,930(7)	0,0055(5)
Trimer	O <sub>ax</sub>	2*	1,806(1)	0,00156(7)	2*	1,806(1)	0,00140(8)
	O <sub>cent</sub>	1,0(5)	2,20(2)	0,004(2)	1*	2,19(1)	0,0038(7)
	O <sub>eq</sub>	4,4(4)	2,373(9)	0,007(1)	5,2(5)	2,361(7)	0,011(1)
	C	4*	3,38(3)	0,015(4)	4*	3,36(2)	0,013(3)
	U	2,3(3)	3,801(3)	0,0053(4)	2,9(4)	3,816(3)	0,0063(5)
	O <sub>ax,dis</sub>	4*	4,33(2)	0,007(2)	4*	4,36(1)	0,005(1)

RS: Rückstreuer | MS O<sub>ax</sub> an O<sub>ax</sub> gekoppelt | \* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers |  
 (...) Standardabweichung.

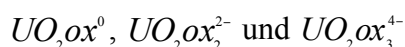
### 3.9.3 Zusammenfassung

Die beiden betrachteten Systeme U-malat und U-cit zeigen das gleiche Verhalten wie U-tar. Es bilden sich nacheinander 1:1-Monomer, 2:2-Dimer und 3:3-Trimer. Alle Komplexe zeigen chelatartige Koordinierung. Das Dimer beherrscht die Spezierung im Bereich pH 2–4 und das Trimer ab pH 6. Die mittels EXAFS ermittelten Strukturparameter sind untereinander ebenfalls sehr ähnlich.

## 3.10 Komplexierung von Uran(VI) mit Oxalsäure

### 3.10.1 Literatur

Das System U(VI)-ox wurde schon sehr oft in der Literatur untersucht. In den meisten Publikationen werden folgende drei Komplexe postuliert:



Nur sehr wenige Publikationen weisen auf ternäre hydrolytische Spezies, wie  $UO_2ox(OH)^-$  [Crea 2007b], oder weitere polynukleare Komplexe, wie  $(UO_2)_2ox_3^{2-}$  und  $(UO_2)_2ox_5^{6-}$  [Havel 2002], hin.

Mittels EXAFS wurden bisher in der Literatur die Strukturen der wässrigen 1:2- und 1:3-Komplexe untersucht. Dabei konnte für den 1:2-Komplex eine chelatartige Koordinierung von Uran(VI) mit Oxalsäure unter 5-Ringbildung nachgewiesen werden. Dies wurde durch eine Verkürzung des U-O<sub>eq</sub> Abstandes auf 2,38 Å sowie durch das Auftreten eines U-C Abstandes von 3,25 Å untermauert [Vallet 2003]. Außerdem gab der Mehrfachstreuungspfad U-C-O<sub>dis</sub>-U aufgrund der nahezu kollinearen Anordnung der drei beteiligten Atome ein auswertbares Signal bei einem Abstand von 4,47 Å. Auffällig ist außerdem der sehr geringe DW(O<sub>eq</sub>) von 0,0063 Å<sup>2</sup>, der auf eine geringe Unordnung der O<sub>eq</sub>-Schale hinweist.

Die Kristallstruktur von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>ox<sub>2</sub>]<sub>(s)</sub> ist charakterisiert durch zwei chelatierend an Uran gebundene Oxalatmoleküle sowie ein monodentat angebundenes. Je eines der chelatierenden Oxalatmoleküle ist zu einem zweiten Uran monodentat koordiniert [Alcock 1973]. Der U-O<sub>eq</sub> Abstand der chelatierenden Oxalatmoleküle liegt mit 2,28–2,40 Å unterhalb dem für monodentat koordinierte Oxalatmoleküle, der 2,43 Å ist. Der durchschnittliche U-O<sub>eq</sub> Abstand liegt bei 2,37 Å und ist somit vergleichbar mit dem des Dioxalatokomplexes in wässriger Lösung. Der O<sub>eq,1</sub>-U-O<sub>eq,2</sub>-Bindungswinkel für chelatierenden Oxalat liegt zwischen 61° und 64° und ist somit etwas geringer als für Malonat (70°) [Rojas 1979], aber auch größer als für Acetat (52°). Der Kohlenstoffabstand liegt zwischen 3,22–3,27 Å für chelatierendes Oxalat und bei 3,46 Å für monodentates Oxalat.

#### 3.10.2 Ergebnisse und Diskussion

Da Oxalsäure ein sehr starkes Komplexmierungsmittel ist, kann eine pH Titration nicht zielführend sein. Selbst bei pH = 0 vermag Oxalsäure noch Uran(VI) zu komplexieren. Aus diesem Grund wird bei konstantem pH die Ligandkonzentration schrittweise erhöht (Abb. 6-10).

##### UV/VIS-Spektroskopie

Die Ligandtitration ergibt nach Auswertung mittels FA einen nahezu linearen Anstieg und Abfall des relativen Anteils der drei isolierten Spezies in Abhängigkeit vom Ligand/Metall Verhältnis (Abb. 3-66, links). Daraus kann gefolgert werden, dass beim betrachteten pH-Wert die Oxalsäure nahezu ausschließlich zur Komplexbildung beiträgt und nur sehr wenig in der Lösung verbleibt. Die Einzelkomponentenspektren zeigen in einigen Details Unterschiede zu allen bisherigen Serien. Das Absorptionsmaximum des 1:2-Komplexes liegt bei 419 nm und ist damit in guter Übereinstimmung mit allen anderen bisher betrachteten monomeren Komplexen. Besonders auffällig sind jedoch die beiden starken Banden bei 455 und 471 nm. Im System U-malon (Abb. 3-28) liegen diese Banden bei 459 und 476 nm und sind zudem deutlich schwächer. Hingegen ist bei U-ac (Abb. 3-9) die Bande bei 459 nm zwar ähnlich stark ausgeprägt, die Bande bei ~470 nm fehlt allerdings völlig. Von großem Interesse ist auch die

Bande bei 439 nm. Diese ist wie bei allen Serien, die keine bidentate Koordinierung zeigen (z. B. U-for, U-malon, U-malei, U-tar), nur eine Schulter.

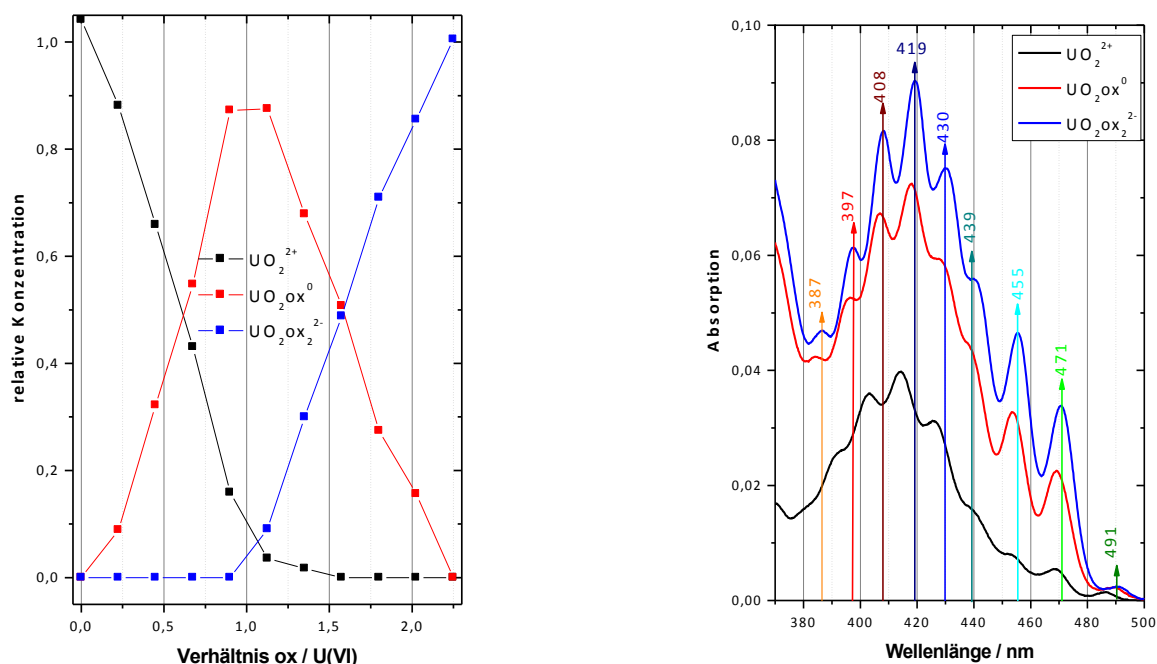


Abbildung 3-66: Ligandtitration im System U-ox bei pH 2,5: FA berechnete Speziesverteilung in Abhängigkeit vom Ligand/Metall Verhältnis (links) und berechnete Einzelkomponentenspektren (rechts).

Im Kontrast dazu zeigen alle bidentat koordinierenden Serien eine deutliche Bande bei 445 nm (U-ac, U-suc, U-prop, ...). Im Gegensatz zu allen anderen Serien zeigt U-ox eine Bande mit ausgeprägtem Maximum bei 397 nm. Bei allen anderen Serien ist an dieser Stelle nur eine Schulter vorhanden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Serie von U-ox mehr mit U-malon gemein hat als allen anderen Serien und somit eine chelatierende Koordinierung anhand der UV/VIS-Spektren zu vermuten ist.

### IR-Spektroskopie

Wie es bei chelatartiger Koordinierung typisch ist, erhöht sich im System U-ox die spektrale Aufspaltung  $\Delta\nu$  von  $262\text{ cm}^{-1}$  auf  $387\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 3-67).  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  zeigt dabei eine deutliche Blauverschiebung von  $1570\text{ cm}^{-1}$  (freier Ligand) nach  $1659\text{ cm}^{-1}$  (Komplex) und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  zeigt dabei eine deutliche Rotverschiebung von  $1308\text{ cm}^{-1}$  (freier Ligand) nach  $1272\text{ cm}^{-1}$  (Komplex). Damit ist nachgewiesen, dass die Anbindung der Carboxygruppe an Uran(VI) monodentat erfolgt.

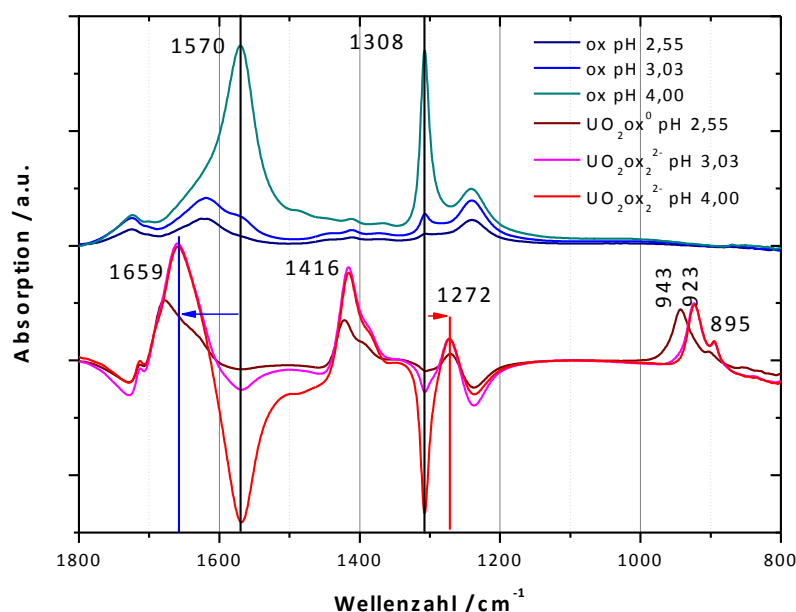


Abbildung 3-67: IR-Spektren des Liganden (oben) und der Differenz IR-Spektren im System U-ox (20 mM [U]; 21–70 mM [ox]) gegen Oxalsäure (21–70 mM) unter Variation des pH (unten).

Da man in diesem System den 1:1- und 1:2-Komplex als dominierende Spezies erhält ist eine Betrachtung von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  ebenfalls sinnvoll. Für den 1:1-Komplex liegt  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  bei  $943\text{ cm}^{-1}$  und für den 1:2-Komplex bei  $923\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Serie U-malei (Abb. 3-33), bei der die Banden bei  $942\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $923\text{ cm}^{-1}$  liegen.

Anhand der getroffenen Feststellungen zeigen die 1:1- und 1:2-Komplexe eine monodentate Koordinierung der Carboxygruppe, wobei davon auszugehen ist, dass es zum Ringschluss kommt, und somit die Koordinierung im Sinne eines 5-Ring Chelats erfolgt.

### EXAFS-Spektroskopie

Die Ergebnisse der UV/VIS- und IR-Spektroskopie sowie die Berechnung anhand thermodynamischer Daten weisen darauf hin, dass man sowohl den 1:1- als auch den 1:2-Komplex als dominierende Spezies in Lösung erhalten kann. Dadurch ist es ausreichend einzelne EXAFS-Spektren zu untersuchen. Der 1:2-Komplex wird ähnlich wie bei der IR-Spektroskopie bei zwei verschiedenen pH-Werten untersucht, um festzustellen, ob der pH tatsächlich einen Einfluss auf die Struktur hat. Die Probe bei pH 4,2 hat außerdem noch einen deutlichen Überschuss an Oxalsäure (10:1) wohingegen bei dem niedrigeren pH 2,5 bei einem Verhältnis von 2:1 (Ligand/Metall) gearbeitet wird.

Abb. 3-68 zeigt die EXAFS-Spektren des Systems U-ox. Neben dem typischen Verlauf der FT ist besonders ein Signal bei  $\sim 3,9\text{ Å}$  (nicht korrigiert um die Phasenverschiebung) in allen Spektren auffällig. Aufgrund der Position des Signals ist eine U-U-Wechselwirkung prinzipiell möglich, jedoch wäre der Abstand der Uranatome größer als bei den Di- und Trimeren der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren.

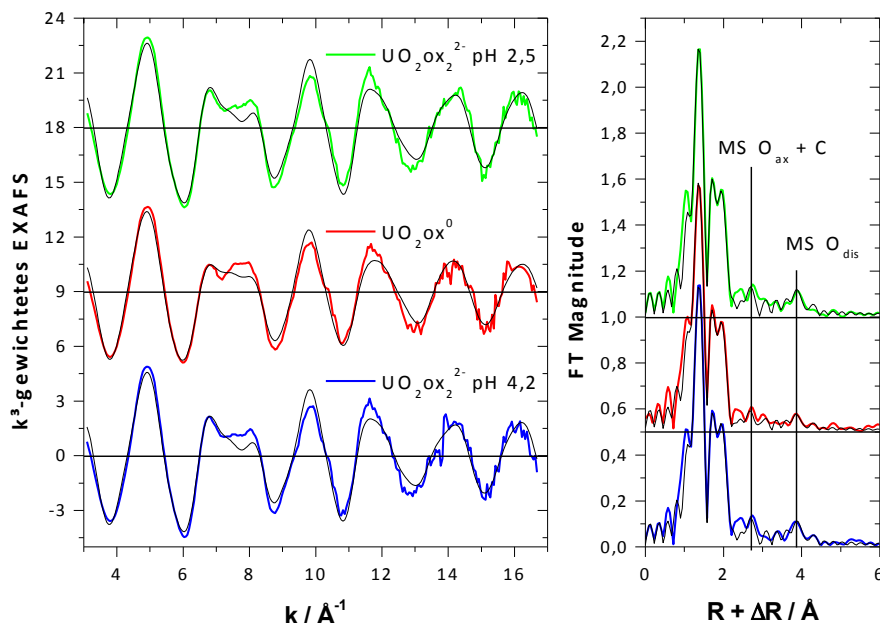


Abbildung 3-68: Aufgenommene (bunt) EXAFS-Spektren (links) und deren Fourier Transformaten (rechts) im System U-ox, sowie die Anpassungen mittels *shell-fit* (schwarz).

Wahrscheinlicher ist es, dass dieses Signal durch einen recht weit entfernten leichten Rückstreuer verursacht wird. Abhängig vom Winkel zwischen den beiden an Uran bindenden Sauerstoffatomen können sich mehrere nahezu kollineare Mehrfachstreupfade (U-O<sub>dis</sub>-C-U, U-O<sub>dis</sub>-O<sub>eq</sub>-U, U-C-O<sub>dis</sub>-O<sub>eq</sub>-U) ausbilden. Im Fit wird unter diesen Mehrfachstreupfaden, die das distale Sauerstoffatom betreffen, lediglich U-O<sub>dis</sub>-C-U und U-C-O<sub>dis</sub>-C-U berücksichtigt, da diese im FEFF-Modell am stärksten ausgeprägt sind und aufgrund der Abhängigkeit vom Bindungswinkel entweder die Pfade über den Kohlenstoff oder über den äquatorialen Sauerstoff durch annähernde Kollinearität begünstigt werden. Einen eher geringen Beitrag sollte auch der Einfachstreupfad U-O<sub>dis</sub> aufgrund des großen radialen Abstandes von ~4,5 Å liefern.

Tabelle 3-17: EXAFS-Strukturparameter im System U-ox.

Probe	O <sub>ax</sub>		O <sub>eq</sub>			C			O <sub>dis</sub>		
	r / Å	DW/Å²	N	r / Å	DW/Å²	N	r / Å	DW/Å²	N	r / Å	DW/Å²
UO <sub>2</sub> ox <sub>2</sub> ²⁻ pH 4,2	1,779	0,0014	4,7	2,374	0,0055	3,0	3,256	0,0034	3,0/	4,53	0,0073
UO <sub>2</sub> ox⁰	1,775	0,0016	4,7	2,385	0,0069	2,0	3,24	0,0034*	2,0/	4,53	0,0073*
UO <sub>2</sub> ox <sub>2</sub> ²⁻ pH 2,5	1,778	0,0012	4,7	2,374	0,0054	3,3	3,248	0,0034*	3,3/	4,52	0,0073*

MS O<sub>ax</sub> an O<sub>ax</sub> gekoppelt | O<sub>dis</sub> beinhaltet SS O<sub>dis</sub>, MS U-O<sub>dis</sub>-C-U und MS U-C-O<sub>dis</sub>-C-U | \* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers | (...) Standardabweichung.

Besonders auffällig bei den gefitteten Parametern ist, dass O<sub>eq</sub> für den 1:2-Komplex einen äußerst geringen DW von etwa 0,0055 Å² aufweist (Tab. 3-17). Dies ist sogar deutlich niedriger als der typische Wert für das Pentaquauranylion, der im System U-ac (0,0067 Å²; Tab. 3-3) und im System U-for (0,0068 Å²; Tab. 3-4) beträgt. Die statische Unordnung der äquatorialen Schale sollte also sehr gering sein. Es ist daher davon auszugehen, dass die im

Ligandkomplex verbliebenen koordinierenden Wassermoleküle einen ähnlichen Abstand zum Zentralatom aufweisen wie die O-Atome des Liganden.

Der  $\text{U-O}_{\text{eq}}$  Abstand ist gegenüber dem Pentaquauranylion verkürzt, was einen Hinweis auf monodentate Komplexierung bzw. auf die Ausbildung eines Chelatringes darstellt. Weiterhin kann Kohlenstoff bei  $\sim 3,25 \text{ \AA}$  angepasst werden und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit  $r(\text{U-C})$  im Feststoff bei chelatartiger Koordinierung ( $3,22\text{--}3,27 \text{ \AA}$ ; [Alcock 1973]). Die Koordinationszahl in der äquatorialen Schale scheint für alle Komplexe im System U-ox fünf zu sein. Aufgrund des aus Feststoffen bekannten  $\text{O}_{\text{eq},1}\text{UO}_{\text{eq},2}$ -Bindungswinkels in Höhe von  $\sim 64^\circ$ , wäre prinzipiell auch eine Koordinationszahl von 6 denkbar. Allerdings ist dieser Bindungswinkel auch deutlich höher als bei Acetat ( $52^\circ$ ), bei dem die Koordinationszahl des 1:2-Komplexes 5 betragen hatte.

#### 3.10.3 Zusammenfassung

Mithilfe der Ligandtitration (UV/VIS) bei pH 2,5 konnten der 1:1- und der 1:2-Komplex bestätigt werden. Beide Komplexe zeigen chelatartige Koordinierung. Die chelatartige Koordinierung wird ebenfalls durch die Erhöhung der spektralen Aufspaltung  $\Delta\nu$  von  $262 \text{ cm}^{-1}$  auf  $387 \text{ cm}^{-1}$  sowie durch eine Verringerung des  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstandes auf  $2,37 \text{ \AA}$  nachgewiesen. Ferner konnte auch Kohlenstoff bei einem Abstand von  $3,25 \text{ \AA}$  gefunden werden, was für eine 5-Ring-Bildung spricht.

### 3.11 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Komplexierung von Uran(VI) mit einfachen organischen Liganden in wässriger Lösung

#### 3.11.1 Monocarbonsäuren

Unter den Monocarbonsäuren wurden Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure untersucht. Die Ameisensäure zeigt dabei monodentate Komplexierung von Uran(VI), während Essigsäure und Propionsäure bidentat koordinieren. Es kann davon ausgegangen werden, dass die übrigen Monocarbonsäuren mit längerem Kohlenstoffrest bidentat koordinieren, da sich der durch den Kohlenstoffrest ausgeübte +I-Effekt nur noch minimal erhöht.

Es treten monomere Komplexe mit einer Stöchiometrie von 1:1, 1:2 und 1:3 auf. Durch die monodentate Komplexierung im Falle der Ameisensäure wird der  $\text{U-O}_{\text{eq}}$  Abstand nur geringfügig auf  $\sim 2,38 \text{ \AA}$  verringert, während bei bidentater Komplexierung eine gut messbare Verlängerung von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  auf bis zu  $2,47 \text{ \AA}$  (1:3-Komplex) festgestellt werden kann. Im Falle der monodentaten Komplexierung kommt erschwerend hinzu, dass aus dem Spektrum keine weiteren wichtigen Streupfade entnommen werden können, und so die genaue Struktur weitgehend offen bleibt. Da die EXAFS-Spektren im System U-for bei höheren pH-Werten



(pH>3) auch eine U-U-Wechselwirkung aufzeigen, kann angenommen werden, dass die monomeren Komplexe im System U-for wenig stabil sind, und sich möglicherweise bei höheren pH-Werten nach einiger Zeit durch partielle Hydrolyse polynukleare Spezies bilden können. Die bidentaten 1:3-Komplexe zeichnen sich durch eine Verlängerung des Abstandes der äquatorialen Sauerstoffatome auf 2,47 Å aus, wobei der DW der  $O_{eq}$ -Schale sehr niedrig ist. Daher ist davon auszugehen, dass der 1:3-Komplex durch eine hohe Symmetrie gekennzeichnet sein muss. Außerdem zeigen die EXAFS-Spektren sowohl den Carboxy-Kohlenstoff (C) als auch den distalen Kohlenstoff ( $C_{dis}$ ) an. Die Abstände betragen dabei 2,88 Å bzw. 4,36 Å (Tab. 3-3 (ac), Tab. 3-13 (prop)). Abb. 3-69 (links) zeigt die Struktur des 1:3-Komplexes am Beispiel des Acetats sowie eine mögliche Struktur des monodentaten 1:3-Komplexes im System U-for.

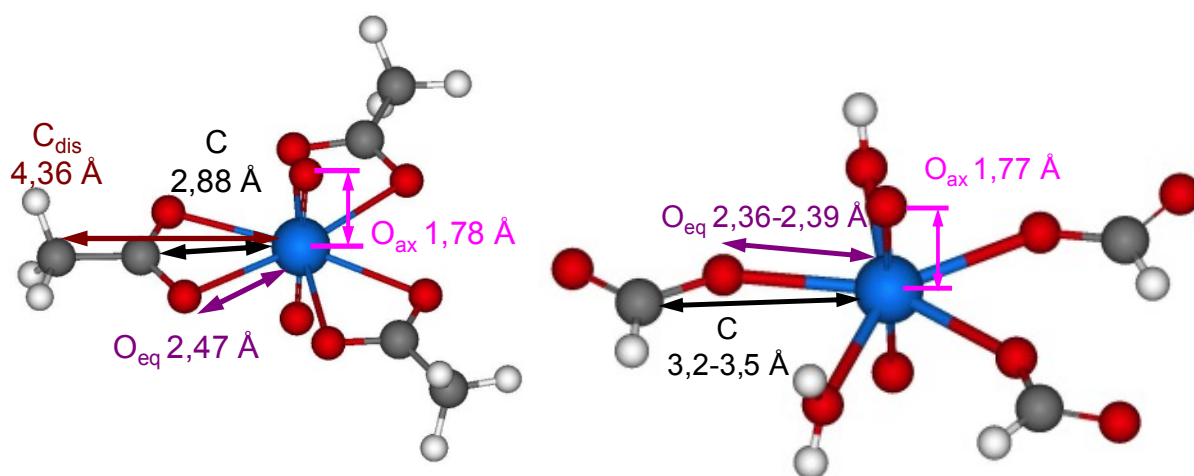


Abbildung 3-69: 1:3-Komplexe im System U-ac (links) und U-for (rechts). Die Abstände der einzelnen Rückstreuer zum Uran sind falls bekannt in Å angegeben. (Hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; weiß- Wasserstoff.)

### 3.11.2 Di- und Tricarbonsäuren

Unter den Di- und Tricarbonsäuren wurden Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Tricarballoylsäure untersucht. Zusätzlich wurde noch die Maleinsäure untersucht. Dabei kann festgestellt werden, dass cis-vorkonfigurierte Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Malonsäure und Maleinsäure) Chelatkomplexe ausbilden, während Di- und Tricarbonsäuren, bei denen die Carboxygruppen nicht in cis-Konfiguration vorliegen (Bernsteinsäure, Tricarballoylsäure), bevorzugt bidentat koordinieren.

Unter den Chelaten können ausschließlich 1:1- und 1:2-Komplexe (1:2-Komplexe in Abb. 3-70 dargestellt) beobachtet werden. Dabei ist festzustellen, dass  $r(U-O_{ax})$  von 1,76 Å (Pentaaquauranyl) über 1,77 Å (1:1-Komplex) auf 1,78 Å (1:2-Komplex) verlängert wird.  $r(U-O_{eq})$  verkürzt sich von 2,40 Å (Pentaaquauranyl) über 2,39 Å (1:1-Komplex: ox 2,38 Å, malon 2,39 Å, malei 2,39 Å) auf 2,36 Å (1:2-Komplex: ox 2,37 Å, malon 2,36 Å, malei 2,36 Å). In Abhängigkeit von der Ringgröße ist auch eine Veränderung von  $r(U-C)$  bemerkbar. Die 5-Ringe des Oxalats weisen einen U-C Abstand von 3,25 Å, die 6-Ringe des Malonats 3,44 Å und die 7-Ringe des Maleinats 3,48 Å auf. Die zahlreichen MS Pfade der distalen

Sauerstoffatome ergaben zusammen mit dem Einfachstreupfad von  $O_{\text{dis}}$  auch für die verschiedenen Systeme ein messbares Signal. Der Abstand lag dabei zwischen 4,53 Å (ox) und 4,60 Å (malon).

Für U-suc und U-tricarb ist festzustellen, dass sich kein zu U-ac isostruktureller 1:3-Komplex bildet. Die Komplexe sind zwar ebenfalls 1:3 von der Stöchiometrie, was sich aus der Lage von  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  und dem Vergleich mit DFT-Rechnungen ergibt, jedoch ist mindestens ein Ligandmolekül monodentat angebunden. Der 1:3-Komplex im System U-suc war bereits in Abbildung 3-54 dargestellt.

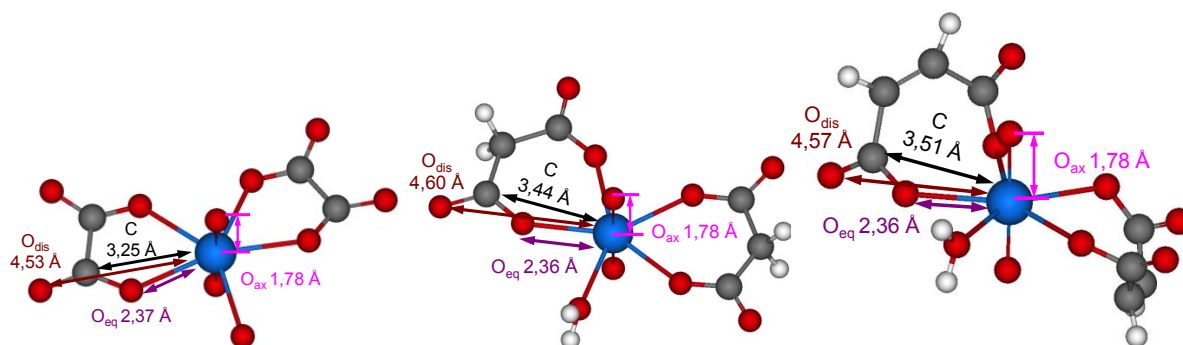


Abbildung 3-70: Strukturen der 1:2-Chelatkomplexe von Uran(VI) mit Oxal-, Malon und Maleinsäure. Die Abstände der einzelnen Rückstreuer zum Uran sind falls bekannt in Å angegeben. (Hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; weiß- Wasserstoff.)

### 3.11.3 $\alpha$ -und $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren

$\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren führen in der Regel zu einer chelatartigen Koordinierung unter Nutzung der alkoholischen OH-Gruppe. Ferner treten isostrukturelle polynukleare Spezies (Dimer und Trimer) auf. Diese polynuklearen Spezies sind dabei für die untersuchten  $\alpha$ -Hydroxydi- und -tricarbonsäuren (malat, tar, cit) besonders stabil und dominieren die Speziesierung über einen breiten pH-Bereich. Im Falle der untersuchten  $\alpha$ -Hydroxymonocarbonsäuren (glyc, lac,  $\alpha$ HIBS) ist das Dimer weit weniger stabil und tritt nur als Mischung mit den monomeren Komplexen sowie dem Trimer auf. Daher kann für  $\alpha$ -Hydroxymonocarbonsäuren, im Gegensatz zu den untersuchten  $\alpha$ -Hydroxyoligocarbonsäuren, auch ein 1:2-Komplex festgestellt werden.

$\beta$ -Hydroxycarbonsäuren zeigen hingegen keine chelatartige Koordinierung. Diese koordinieren bidentat und führen zu 1:3-Komplexen, die zu U-ac isostrukturell sind.

#### Trimer:

Für die Systeme U-tar, U-malat, U-cit und U-lac kann mittels EXAFS gezeigt werden, dass bei neutralem pH ein Trimer (Abb. 3-71) gebildet wird. Auch für die weiteren untersuchten Systeme (U-glyc und U- $\alpha$ HIBS) deuten die Ergebnisse der UV/VIS-Spektroskopie auf die Bildung strukturell ähnlicher polynuklearer Spezies hin. Auffälligstes Merkmal der EXAFS-Spektren ist die sehr starke U-U-Wechselwirkung, die mit zwei Uranatomen bei  $r(\text{U-U}) \sim 3,81$  Å angepasst werden kann. Unter Nutzung der Landweber-Iteration kann außerdem

gezeigt werden, dass ein Sauerstoffatom bei einem ungewöhnlich kurzen Abstand von  $r(\text{O}_{\text{cent}}) \sim 2,20 \text{ \AA}$  detektierbar ist. Die übrigen Sauerstoffatome der äquatorialen Schale zeigen ebenfalls einen gegenüber dem Pentaquaauranylion verkürzten Abstand von  $2,37 \text{ \AA}$ . Dies weist auf eine chelatartige Koordinierung hin.

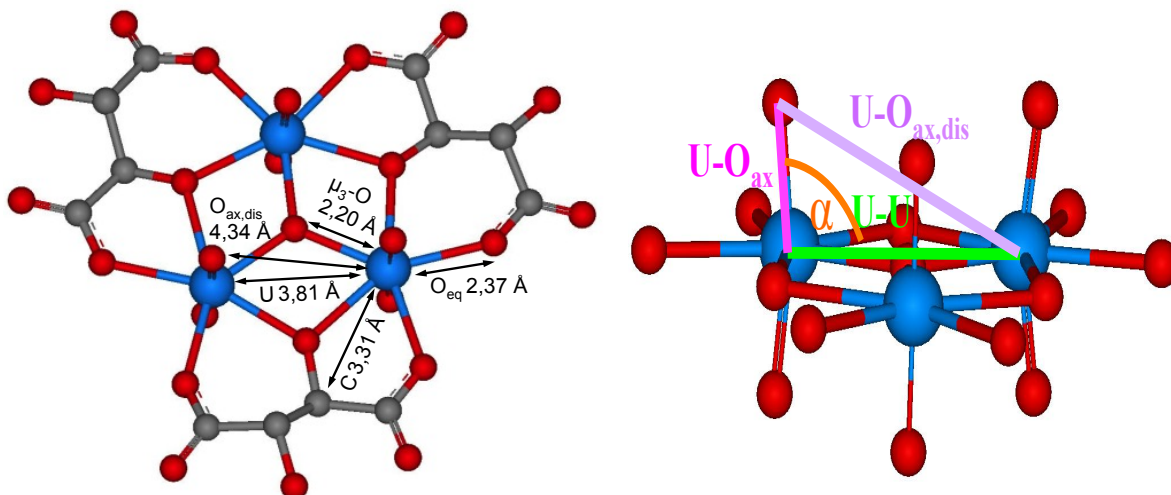


Abbildung 3-71: Struktur des Uranyltartrat-Trimers (links) und Darstellung der trimeren Kernstruktur (rechts). (hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.)

Da die drei Uranyleinheiten innerhalb des Trimers im kurzen Abstand zueinander sind, stoßen sich die einzelnen axialen Sauerstoffatome voneinander ab (Abb. 3-71, rechts). Der  $\text{O}_{\text{ax},1}\text{UO}_{\text{ax},2}$ -Bindungswinkel verringert sich bzw. der  $\text{O}_{\text{ax}}(\text{U}_1)\text{U}_1\text{U}_2$ -Bindungswinkel ( $\alpha$ ) erhöht sich (siehe Abb. 3-71). Da alle Abstände des Dreiecks  $\text{U}_1\text{U}_2\text{O}_{\text{ax}}(\text{U}_1)$  (Abb. 3-71) bekannt sind, lässt sich  $\alpha$  berechnen. Dabei gilt:

$$\alpha = \arccos \frac{r(\text{U} - \text{U})^2 + r(\text{U} - \text{O}_{\text{ax}})^2 - r(\text{U} - \text{O}_{\text{ax,dis}})^2}{2 \cdot r(\text{U} - \text{U}) \cdot r(\text{U} - \text{O}_{\text{ax}})}$$

Tabelle 3-18:  $\alpha$  berechnet für die unterschiedlichen Systeme sowie der Mittelwert und der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnete Fehler für  $\alpha$ .

Ligand	tar	malat	cit	lac	$\emptyset$	$\pm$
Winkel	$94,6^\circ$	$95,1^\circ$	$94,2^\circ$	$93,3^\circ$	$94,3^\circ$	$1,5^\circ$

Der Diederwinkel der  $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$ -Bindung relativ zum Trimerkern ( $\alpha$ ) liegt für alle betrachteten Systeme um  $94^\circ$  (Tab. 3-18). Demzufolge beträgt der Bindungswinkel der axialen Sauerstoffatome  $171^\circ$ . Damit ist eine deutliche Abweichung von der Linearität der  $\text{O}_{\text{ax},1}\text{UO}_{\text{ax},2}$ -Einheit gegeben. Aus dieser Verringerung der Symmetrie ergibt sich die beobachtete deutliche Erhöhung der Absorption in den UV/VIS-Spektren (vgl. Abb. 3-41 (tar), Abb. 3-61 (glyc, lac,  $\alpha\text{HIBS}$ ), Abb. 3-64 (malat, cit)).

**Dimer:**

Für die Systeme U-tar, U-malat, U-cit und U-lac kann mittels EXAFS gezeigt werden, dass um pH 4 ein Dimer (Abb. 3-72) gebildet wird. Bei U-tar, U-malat und U-cit liegt das Dimer als dominierende Spezies vor. Bei U-lac war nur die Extraktion des Einzelkomponentenspektrums mittels FA möglich.

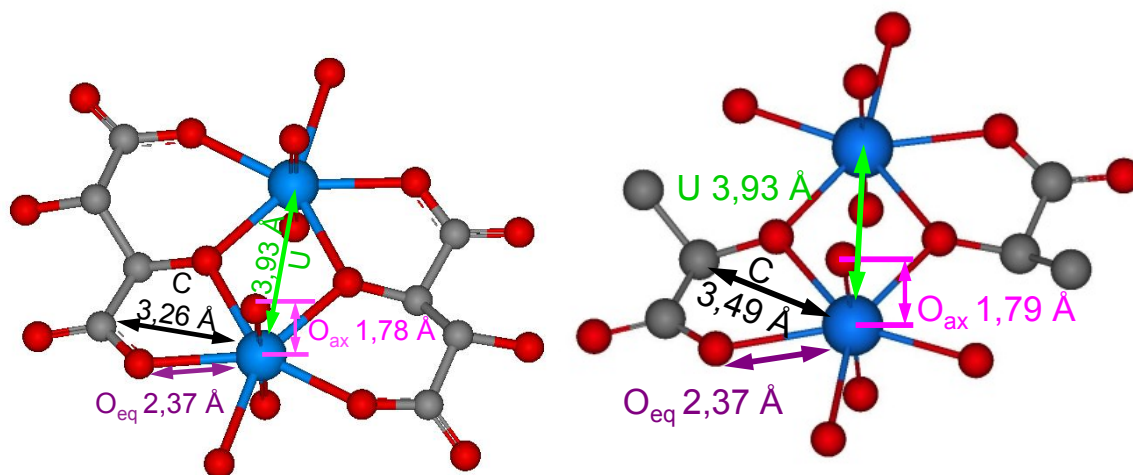


Abbildung 3-72: Struktur des Uranyltartratsdimers (links) und des Uranyllactatdimers (rechts). (hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.)

Die erheblich größere Stabilität der Dimere der Dicarbonsäuren erklärt sich dadurch, dass bei U-lac kein zweiter Ringschluss (6-Ring) über die zweite Carboxygruppe möglich ist, da diese nicht vorhanden ist (vgl. Abb. 3-72). Dennoch sind die Strukturparameter ähnlich. Der U-U Abstand liegt sowohl bei U-tar als auch U-lac bei 3,93 Å und ist damit deutlich länger als beim Trimer (3,81 Å). Auch  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  zeigt sich in allen betrachteten Systemen auf 2,36–2,37 Å verkürzt und gibt somit einen deutlichen Hinweis auf die Ausbildung eines Chelatkomplexes. Damit zusammenhängend findet man bei U-tar einen U-C Abstand von 3,28 Å – in guter Übereinstimmung mit dem U-C Abstand des im System U-ox gebildeten 5-Ring-Chelates (3,26 Å).

**Monomer:**

Das 1:1-Monomer kann in hinreichend reiner Form nur in den Systemen U-tar und U-lac untersucht werden, da bei U-cit und U-malat aufgrund der geringen Anzahl analysierter Spektren keine Isolierung der Einzelkomponenten aus den Mischungen mittels FA möglich ist. In den betrachteten Mischungen der Systeme U-cit und U-malat ist das Monomer lediglich die Hauptkomponente.

Die extrahierten 1:1-Komplexe zeigen in beiden Systemen eine Verkürzung von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  auf 2,38 Å (U-tar) bzw. 2,39 Å (U-lac), sowie eine deutliche Erhöhung des  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$  auf 0,0108 Å<sup>2</sup> (U-tar) bzw. 0,0089 Å<sup>2</sup> (U-lac). Ein recht schwaches Signal kann dem Kohlenstoff bei 3,48 Å (U-tar) bzw. 3,52 Å (U-lac) zugeordnet werden. Aus diesen Strukturdaten lässt sich eine monodentate oder chelatartige Koordinierung ableiten. Eine DFT-Rechnung im Fal-

le des U-tar Monomers zeigt, dass die energetisch günstigste Form ein Chelatkomplex ist (Abb. 3-73).

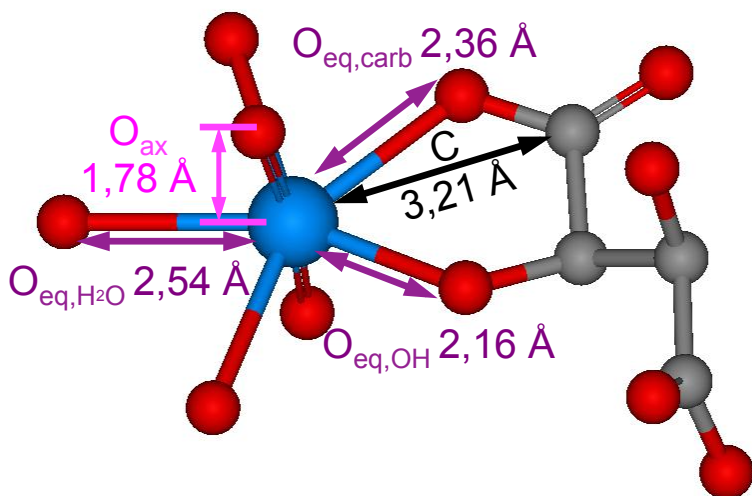


Abbildung 3-73: Struktur des Monomers im System U-tar anhand von DFT-Rechnungen. (Hellblau- Uran; rot- Sauerstoff; grau- Kohlenstoff; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.)

Besonders hervorzuheben an dieser Struktur sind die deutlichen Bindungslängenunterschiede in der äquatorialen Schale. Der Sauerstoff der alkoholischen OH-Gruppe zeigt einen deutlich kürzeren Abstand als der Sauerstoff der Carboxygruppe. Beim Vergleich dieser DFT-Struktur mit den EXAFS-Strukturparametern, sollte noch beachtet werden, dass die DFT berechneten Abstände zu den koordinierten Wassermolekülen oft zu hoch sind. In Anbetracht dieser Feststellung wird eine Verkürzung des mittleren U-O<sub>eq</sub> Abstandes erklärt. Der Kohlenstoffabstand wiederum deutet bei den EXAFS-Strukturparametern eher auf einen 6-Ring hin. Dies kann aber ausgeschlossen werden, da  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren bidentat koordinieren, was am Beispiel von  $\beta$ -Hydroxybuttersäure bereits gezeigt werden konnte.

#### 3.11.4 Ableitung von Gesetzmäßigkeiten

Im Allgemeinen kann in dieser Arbeit der Einteilung der Carbonsäuren anhand der Darstellung von  $\log K_{UO_2lig}$  vs.  $pK_s$  entsprochen werden. Wie allerdings schon in Kapitel 2.4 erwähnt, müssen verschiedene Änderungen zu dem von Miyake et al. (1967) postulierten Verhalten vorgenommen werden. So ist eine Unterscheidung von bidentater und monodentater Koordination anhand dieser Darstellung nicht möglich.

Für Monocarbonsäuren, die eine Linearität von  $\log K_{UO_2lig}$  vs.  $pK_s$  aufweisen, gilt, dass diese mit Ausnahme der Ameisensäure bidentate Koordination aufweisen. Die Ameisensäure stellt einen Sonderfall dar und zeigt monodentate Koordination. Ursache dafür könnte in dem nicht vorhandenen +I-Effekt durch den fehlenden Kohlenstoffrest liegen, aus dem sich eine deutlich höhere Säurestärke für die Ameisensäure ableiten lässt. Für Essig- und Propionsäure

konnte zudem gezeigt werden, dass diese isostrukturelle 1:3-Komplexe bilden. Bei diesem hochsymmetrischen Komplex koordinieren drei Carboxygruppen bidentat an das Uranylion.

- Ameisensäure → monodentat
- Monocarbonsäuren ab Essigsäure → bidentat

Die Dicarbonsäuren Oxal-, Malon- und Maleinsäure folgen hingegen nicht der Linearität von  $\log K_{UO_2lig}$  vs.  $pK_s$ . Diese Carbonsäuren bilden Chelatkomplexe mit dem Uranylion. Im Gegensatz dazu ergeben sich im Falle der Bernsteinsäure bidentate Komplexe, bei denen also die zweite Carboxygruppe nicht an das Uranylion bindet. Ursache dafür besteht in der Stabilisierung durch den Chelateffekt, der lediglich für 5- und 6-Ringe größere Bedeutung besitzt. Eine Ausnahme bildet jedoch die Maleinsäure, bei der die beiden Carboxygruppen zueinander cis konfiguriert sind. Durch die starre Doppelbindung verhält sich die Maleinsäure wie die Malonsäure und bildet ebenfalls Chelatkomplexe.

- Dicarbonsäuren, die 5- oder 6-Ringe bilden können oder deren Carboxygruppen cis konfiguriert sind → Chelat
- Dicarbonsäuren mit mindestens zwei Methylgruppen zwischen beiden Carboxygruppen und ohne cis-Konfiguration → bidentat, aber 1:3-Komplex gemischt bidentat und monodentat

Bei den Hydroxycarbonsäuren entscheidet die Stellung der Hydroxygruppe relativ zur Carboxygruppe, welche Art der Koordinierung vorherrscht. Dabei erkannten bereits Miyake et al. (1967), dass lediglich die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren eine Abweichung von der Linearität von  $\log K_{UO_2lig}$  vs.  $pK_s$  zeigen und damit in der Lage sind, Chelatkomplexe zu bilden, wohingegen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Hydroxycarbonsäuren bidentat an das Uranylion koordinieren. Am Beispiel von  $\beta$ HBS kann zudem gezeigt werden, dass sich zum System U-ac isostrukturelle 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe bilden.  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren bilden 1:1- und 1:2-Chelatkomplexe. Mit zunehmendem pH entstehen zueinander isostrukturelle polynukleare Spezies (Dimer und Trimer). Dabei bleibt festzuhalten, dass bei den  $\alpha$ -Hydroxydicarbonsäuren (Grundgerüst der Äpfelsäure) das Dimer durch die zusätzliche Carboxygruppe stabilisiert wird. Die Bildung eines 1:2-Chelats bleibt hier aus und das Dimer dominiert die Spezisierung über einen breiten pH-Bereich.

- $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren → Chelat (1:1 und 1:2) + polynukleare Spezies (Dimer, Trimer)
- $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren → bidentat
- $\alpha$ -Hydroxydicarbonsäuren mit Grundgerüst der Äpfelsäure → Chelat (1:1) + polynukleare Spezies (Dimer, Trimer) jeweils als dominierende Spezies



#### 3.11.5 Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es mit Hilfe einer Kombination verschiedener spektroskopischer Methoden möglich ist, die Art der Koordinierung von Uran(VI) mit verschiedenen organischen Liganden konsistent aufzuklären. Eine Ausweitung der Art der Liganden wäre nun anzuraten, um noch weitere Rückschlüsse von der Struktur eines Liganden mit verschiedenen funktionellen Gruppen (z. B. Carboxygruppe, Hydroxygruppe, Ketogruppe) auf die Struktur des Komplexes ziehen zu können.

Von Interesse könnte nun die Ausweitung der Untersuchung auf Chlorcarbonsäuren sein. Magon et al. (1972) zeigten, dass die Chlorcarbonsäuren (Monochloressigsäure, und  $\beta$ -Chlorpropionsäure) dem linearen Verlauf von  $\log K_{UO_2lig}$  vs.  $pK_s$  folgen. Dabei wirkt ein  $-I$ -Effekt auf die Carboxygruppe und verringert den  $pK_s$  drastisch. Hier würde sich nun die Frage stellen, ob monodentate Koordinierung ähnlich wie bei der Ameisensäure, die ebenfalls einen deutlich geringeren  $pK_s$  als die weiteren Monocarbonsäuren aufweist, erfolgt oder ob bidentate Koordinierung, wie bei der Essigsäure, vorliegt. Die Ausbildung eines Chelats wäre unwahrscheinlich, da wie bereits erwähnt dem linearen Verlauf gefolgt wird.

Eine weitere sehr interessante Gruppe sind zudem die aromatischen Säuren, sowie die aromatischen Hydroxycarbonsäuren, wie Salicylsäure oder auch Protocatechusäure. Speziell im letzteren Fall wurde bereits in der Literatur ein Übergang von bidentater Komplexierung über die Carboxygruppe zu einer chelatartigen Komplexierung über die beiden benachbarten Hydroxygruppen postuliert [Rossberg 2003].

Weiterhin könnte man noch von Sauerstoffdonorliganden abgehen und beispielsweise Amine und Aminosäuren untersuchen, da diese Gruppen ebenfalls sehr häufig in der Natur vertreten sind. Ferner haben auch Mercaptane und Mercaptosäuren eine gewisse Relevanz in der natürlichen Umwelt.

Von größter Bedeutung sollte es jedoch sein sicherzustellen, dass die erhaltenen Ergebnisse auf die niedrigeren, umweltrelevanten Uran- und Ligandkonzentrationen übertragbar sind. Allgemein kann vermutet werden, dass nicht unbegrenzt viele Koordinierungsmöglichkeiten in den einzelnen Teilsystemen bestehen. Die Übertragung auf niedrigere Konzentrationen dürfte jedoch mit einigen Komplikationen verbunden sein, da für brauchbare EXAFS-Spektren die Urankonzentration im millimolaren Bereich liegen sollte. In der Natur kommt Uran dabei eher in mikromolarer Konzentration vor. Bei diesen Konzentrationen stößt auch die UV/VIS-Spektroskopie an ihre Grenzen. Diese ist dann nur noch mithilfe optischer Kabel durchführbar, wodurch die Schichtdicke auf einige Meter erhöht wird.

## 4 Untersuchung der Komplexbildung von ausgewählten organischen Liganden mit Eisen(III) in wässriger Lösung

Als zweiter großer Komplex der Arbeit folgen hier die Untersuchungen zu den wässrigen Komplexen mit Eisen(III). Die Notwendigkeit der Untersuchungen ergibt sich daraus, dass Eisen(III) aus Hämatit freigesetzt werden kann. Und somit bei der Betrachtung der ternären Systeme eine Rolle spielen könnte.

### 4.1 Komplexbildung von Fe(III) mit Essig- und Bernsteinsäure

#### 4.1.1 Literatur

Seit mehr als 100 Jahren ist mittlerweile bekannt, dass Eisen(III) in wässriger Acetatlösung komplexe dreikernige Kationen mit folgenden Stöchiometrien bilden kann:



Zunächst ging man davon aus, dass diese basischen Acetate linear aufgebaut sind, wobei ein zentrales Eisen durch je drei Acetatmoleküle monodentat mit je einem von zwei weiteren Eisen verbrückt ist. Die äußeren Eisenatome sind tetraedrisch mit den bereits erwähnten drei Acetatmolekülen und einer OH-Gruppe umgeben [Gmelin 1932]. Später postulierte Orgel (1960), dass die dreikernigen basischen Acetate von Fe(III), Cr(III) und Al(III) jeweils isostrukturell aufgebaut sind. Die drei Metallatome bilden ein gleichseitiges Dreieck, in dessen Zentrum ein  $\mu_3$ -O Sauerstoffatom liegt. Die Seiten des Dreiecks werden dabei mit je zwei Acetatmolekülen binuklear bidentat überbrückt (Abb. 4-1).

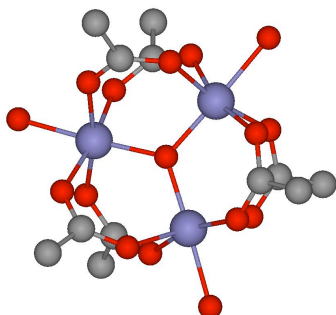


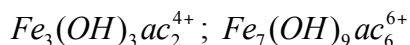
Abbildung 4-1: Struktur des  $[Fe_3(\mu_3-O)ac_6(H_2O)_3]^+$ -Ions [nach Orgel 1960].

Während der dreikernige Komplex hauptsächlich bei höheren Eisenkonzentrationen auftritt, konnten bei niedrigeren Eisenkonzentrationen ( $c < 0,1$  mM) nur einkernige Komplexe gefunden werden [Sommer 1961]. Dabei treten folgende binäre Komplexe auf:





Bei hohen Eisenkonzentrationen ( $c > 1 \text{ mM}$ ) treten neben dem bereits erwähnten dreikernigen Komplex noch folgende polynukleare Spezies auf [Ciavatta 1969]:



Diese polynuklearen Spezies spielen aufgrund des niedrigeren Konzentrationsverhältnisses von Acetat zu Eisen nur eine wichtige Rolle, wenn die Acetatkonzentration in etwa der Eisenkonzentration entspricht. Bei großem Überschuss an Acetat (1 M) gegenüber Fe(III) (0,01 M) sind diese unterdrückt.

Über die Komplexierung von Eisen(III) mit Bernsteinsäure ist hingegen deutlich weniger bekannt. Alkalisuccinatlösungen wurden früher zur Abtrennung des Eisens von zweiwertigen Metallen genutzt, da Eisen(III) auf diese Art quantitativ gefällt wird. Der entstehende Niederschlag wird dabei langsam gelatinös und dürfte wenig einheitlich sein [Weinland 1915].

Zahlreiche Kristallstrukturen wurden für Feststoffe, bei denen Eisen(III) mit einer großen Vielzahl organischer Säuren, wie z. B. Essigsäure, Benzoessäure, Glycin oder Cyanessigsäure komplexiert wird, veröffentlicht. Für den Vergleich mit wässrigen Lösungen im System Fe-ac sollte der Komplex  $[Fe_3(\mu_3-O)ac_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O_{(s)}$  geeignet sein [Shova 1998]. Dabei werden die komplexen dreikernigen Kationen (vgl. Abb. 4-1) durch Wasserstoffbrücken des Kristallwassers miteinander verknüpft. Jedes Eisen wird von drei Arten von Sauerstoffatomen umgeben:

- ein zentraler  $\mu_3$ -O bei 1,90 Å
- vier Carboxylatsauerstoffatome bei 2,01 Å
- ein Wassermolekül bei 2,05 Å

Die Abstände zwischen den Eisenatomen der Kristallstruktur betragen 3,29 Å und zu den vier Kohlenstoffatomen beträgt der Abstand etwa 3,00 Å.

## 4.1.2 Ergebnisse

### UV/VIS-Spektroskopie

Um eine Anwendbarkeit von EXAFS auf identische Proben zu ist es nötig, die Eisenkonzentration möglichst hoch zu wählen. Deshalb beträgt die Eisenkonzentration 10 mM gesetzt. Bei höheren Konzentrationen (20 mM) werden die Lösungen trotz hohem Ligandüberschuss schnell zähflüssig und gelatinös.

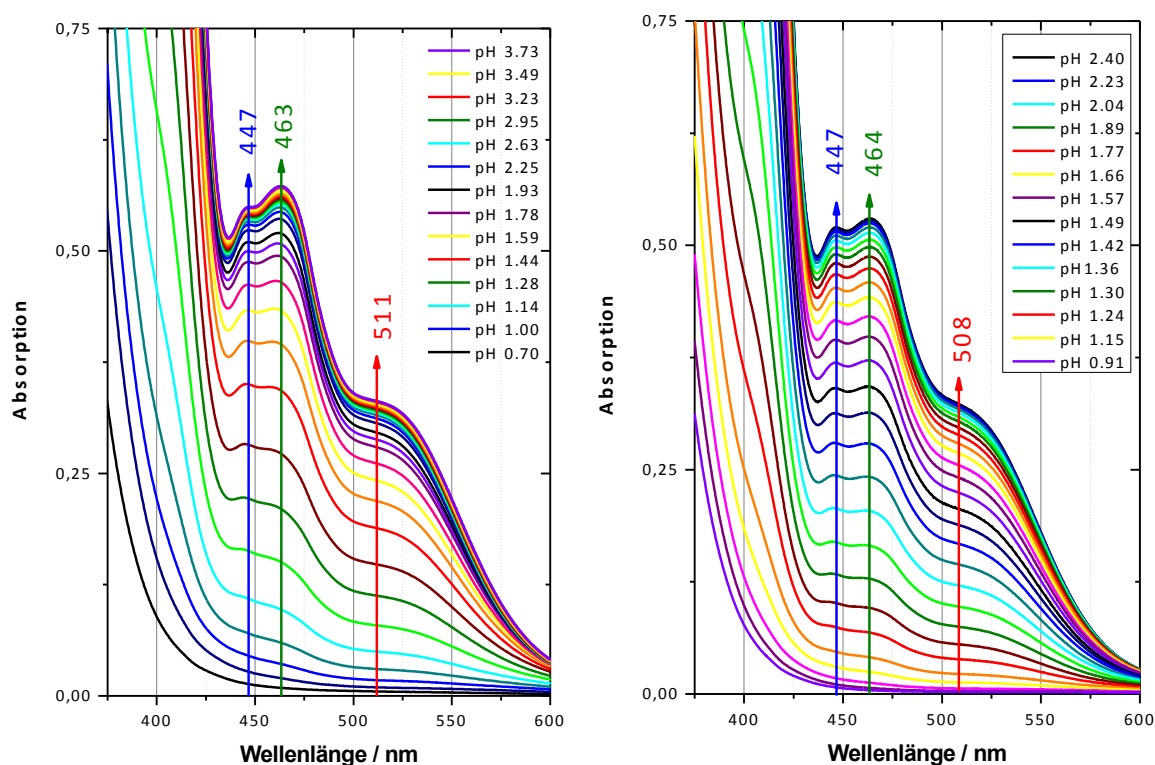


Abbildung 4-2: UV/VIS-Spektren in den Systemen Eisen(III) ([Fe]=10 mM) mit Essigsäure ([ac]=1 M, links) und Bernsteinsäure ([suc]=0,25 M, rechts).

Die UV/VIS-Spektren der Systeme Fe-ac und Fe-suc ähneln sich sehr stark (Abb. 4-2). Zwischen ~440 bis 470 nm liegt ein Absorptionsplateau vor, das zwei Maxima bei 447 nm und 463 nm (464 nm bei suc) enthält. Zu höheren Wellenlängen fällt die Absorption zunächst stark ab, ehe bei 511 (ac) bzw. 508 nm (suc) ein Wendepunkt erreicht wird. Ab ~525 nm beginnt dann das weitere Absinken der Absorption. Bei den niedrigeren Wellenlängen ist noch ein weiterer Wendepunkt bei ~400 nm zu erkennen, wobei die Absorption hier jedoch schon so stark ist, dass eine Umskalierung der Ordinate nötig wäre.

Die FA-berechnete Speziierung (Abb. 4-3) weicht recht deutlich von der thermodynamischen Speziierung nach Ciavatta et al. (1969) ab. Beim Hexaquoeisen(III)-ion und beim 1:1-Komplex könnte dies teilweise darin begründet sein, dass die Einzelkomponentenspektren keine gut auswertbaren Banden vorweisen. Hinzu kommt, dass die Absorption um 400 nm schon so stark ist, dass das Lambert-Beersche Gesetz unter Umständen nicht mehr gültig ist. Weiterhin können Komponente 3 und 4 nur dem dreikernigen Komplex zugeordnet werden, da sonst nach Ciavatta et al. (1969) keine anderen Spezies vorgesehen sind. Die Ähnlichkeit der Einzelkomponentenspektren dieser beiden Komponenten befürwortet diese Zuweisung. Im Vergleich zu Fe-suc ist das Einzelkomponentenspektrum des Trimers, wie anhand der Spektren der gemessenen Serie (Abb. 4-2) zu erwarten war, nahezu identisch. Es ist daher davon auszugehen, dass die Strukturen der gebildeten Trimere ähnlich sind.

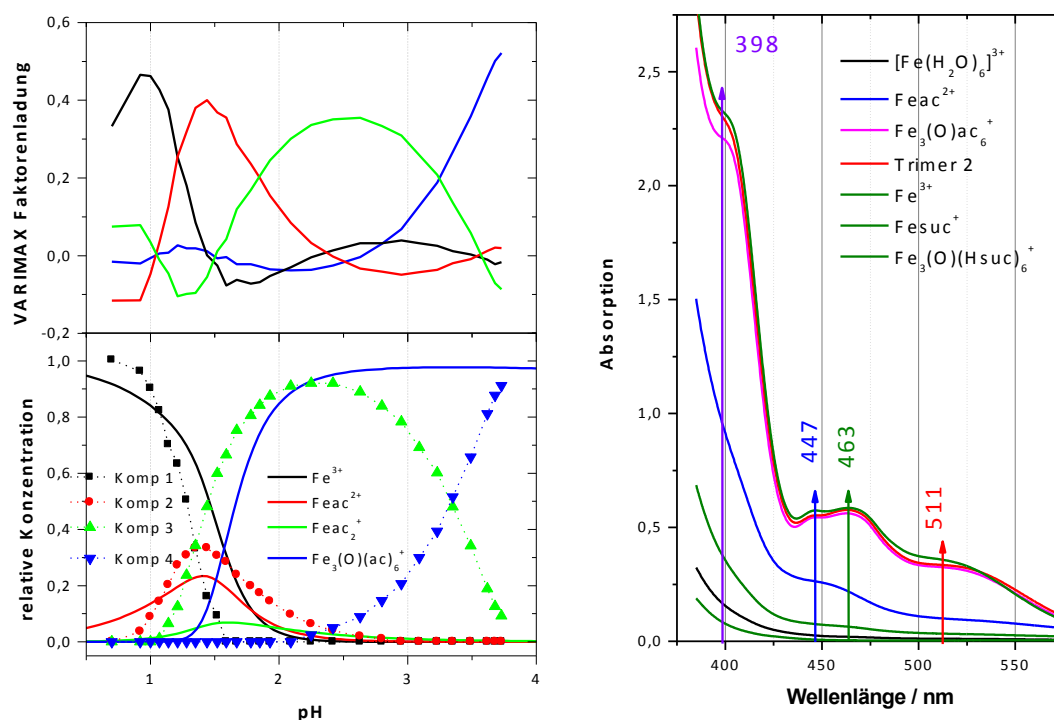


Abbildung 4-3: VARIMAX Faktorenladung (links, oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen der Komponenten (links, unten, Punkte) aus den UV/VIS-Spektren, sowie thermodynamisch berechnete Speziesierung nach Ciavatta et al. (1969) (links, unten, Linien) im System Fe-ac. Berechnete Einzelkomponentenspektren in den Systemen Fe-ac und Fe-suc (rechts).

Außerdem kann im System Fe-suc festgestellt werden, dass sich nicht nur Proben bei höherer Eisenkonzentration (20 mM) mit fortschreitender Zeit verändern, sondern auch die Proben bei einer Eisenkonzentration von 10 mM. Während sich durch Ultrazentrifugation einer Probe bei pH 1,69 kurz nach der Präparation nur wenig abtrennen lässt (7 %), steigert sich dieser Anteil mit der Zeit deutlich: 8 d: 15 %; 21 d: 29 %; 34 d: 45 %; 56 d: 62 % (Die Prozentangaben beziehen sich auf den Anteil, um den die Absorption der UV/VIS-Spektren verringert wird.). Die aufgenommenen UV/VIS-Spektren, anhand derer die Konzentrationsveränderungen berechnet werden, unterscheiden sich abgesehen von der Intensität der Absorption nur geringfügig. Daraus kann geschlossen werden, dass die dreikernigen Komplexe sich mit der Zeit über die Bernsteinsäure vernetzen, ohne die grundsätzliche Struktur des Trimers zu verlieren. Diese Koordinationspolymere können dann wahrscheinlich durch Ultrazentrifugation abgetrennt werden.

### EXAFS-Spektroskopie

EXAFS-Spektren wurden in beiden Systemen unter Variation des pH-Wertes aufgenommen. Die Proben wurden dabei mit Ausnahme einer Probe vor Ort frisch hergestellt. Bei dieser Ausnahme handelte es sich um eine Probe von Fe-suc bei pH 1,69, die über mehrere Monate gealtert und durch die Bildung von Koordinationspolymeren deutlich zähflüssiger war.

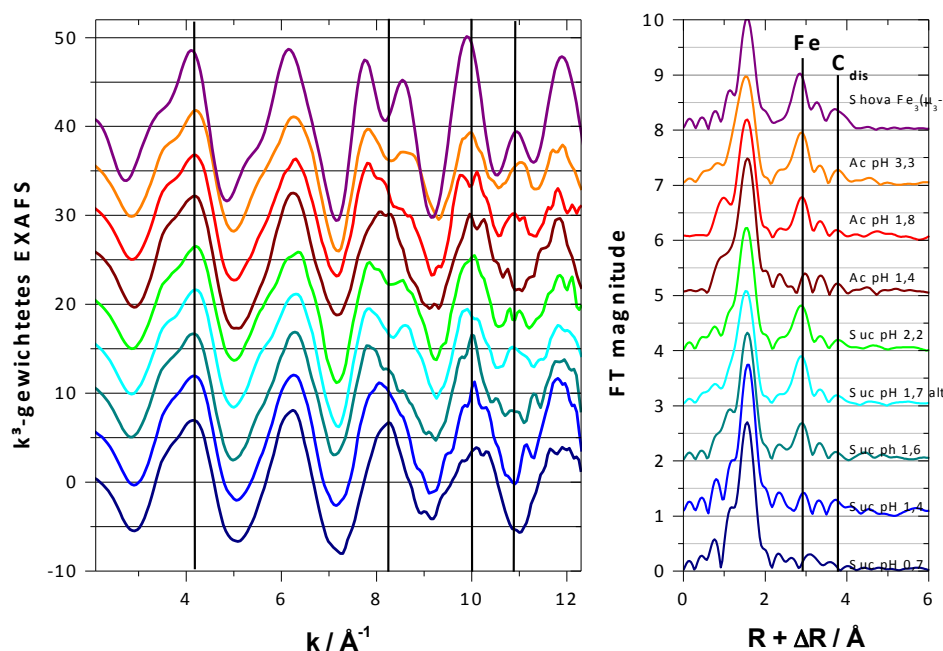


Abbildung 4-4: EXAFS-Spektren (links) in den Systemen Fe-suc und Fe-ac, sowie mittels FEFF berechnetes Spektrum des dreikernigen Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)ac<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]Cl·6H<sub>2</sub>O nach Shova et al. (1998) (lila) und die dazugehörigen Fourier-Transformationen (rechts).

Die in Abb. 4-4 gezeigten EXAFS-Spektren machen deutlich, dass insbesondere die Proben beim jeweils höchsten pH, sowie die gealterte Probe sehr ähnliche EXAFS-Spektren zeigen. Besonders bei  $k \sim 8$  und bei  $k \sim 11$  enthalten nur diese Spektren lokale Maxima, die auch das anhand der Kristallstruktur nach Shova et al. (1998) erstellte FEFF-Modell aufweist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die wassergelösten Fe-ac und Fe-suc Komplexe große Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur des dreikernigen Fe-ac-Komplexes nach Shova et al. (1998) aufweisen (vgl. Abb. 4-1).

Für das Anpassen der EXAFS-Spektren mittels *shell-fit* besteht nun das Problem, dass die Differenz der Bindungslängen zwischen dem zentralen μ<sub>3</sub>-O und den übrigen O-Atomen lediglich 0,12 Å beträgt (vgl. Kapitel 4.1.1), wobei die EXAFS-Spektren im untersuchten k-Bereich eine Auflösung von 0,15 Å ergeben. Um nun einen spektroskopischen Nachweis für das zentrale Sauerstoffatom zu erbringen, ist es unzu-

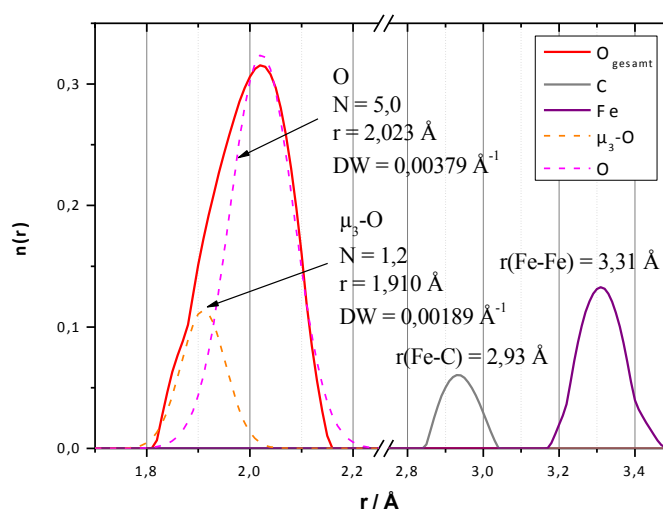


Abbildung 4-5: Radiale Fe-O, Fe-C und Fe-Fe Paarverteilungsfunktion des Fe-ac Komplexes bei pH = 3,3 berechnet unter Anwendung der Landweber-Iteration.

reichend lediglich *shell-fit* zu nutzen. Zur Extraktion der Fe-O PDF kann die Landweber-Iteration angewendet werden. Damit kann das  $\mu_3$ -O bei 1,91 Å nachgewiesen werden (Abb. 4-5). Die übrigen äquatorialen Sauerstoffatome weisen einen mittleren Abstand von 2,02 Å auf.

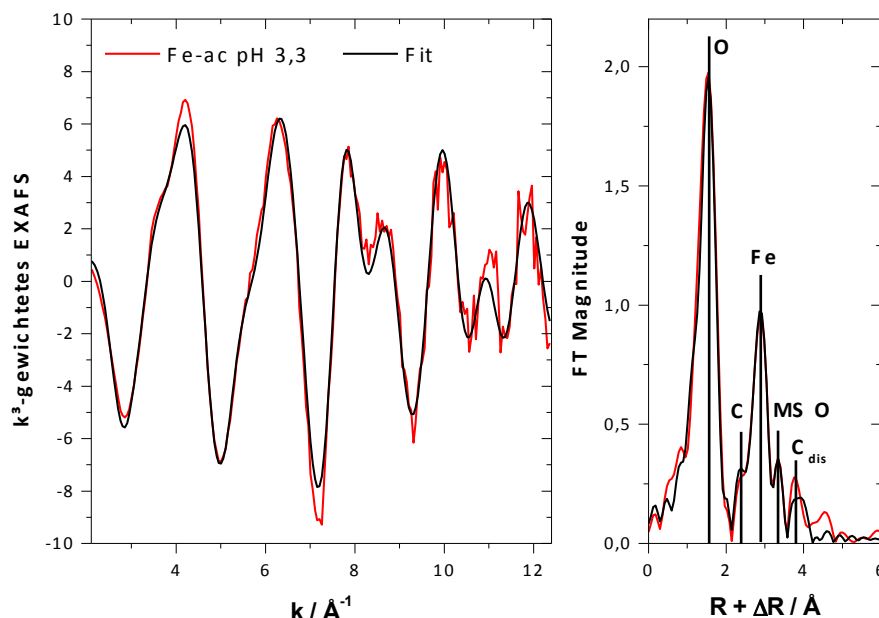


Abbildung 4-6: EXAFS-Spektrum von Fe-ac bei pH 3,3 und die Anpassung mittels *shell-fit* (links), sowie die korrespondierenden Fourier-Transformierten (rechts). Die Positionen einiger wichtiger Streupfade sind markiert.

Abb. 4-6 zeigt am Beispiel des Systems Fe-ac das EXAFS-Spektrum des Trimers. Die Anpassung des *shell-fits* ist bis einschließlich MS-O (Summe aus 3- und 4-beinigen MS Pfaden sich gegenüberliegender O-Atome des Eisenoktaeders, vgl. Abb. 6-14) sehr gut. Das Signal von  $C_{dis}$  wird hingegen nicht so gut angepasst. Dies könnte darin begründet sein, dass unter den zahlreichen möglichen Pfaden nur drei ausgewählt wurden: Der Einfachstreupfad  $C_{dis}$ , der dreibeinige MS-Pfad  $Fe-O_1-C_{dis}-Fe$  und der vierbeinige MS-Pfad  $Fe-O_1-C_{dis}-O_1-Fe$  (Abb. 6-15). Dabei ist schwer einzuschätzen, wie sich die einzelnen DWs zueinander verhalten müssen. Beim FEFF-Modell hingegen gelingt eine sehr gute Anpassung mit der getroffenen Auswahl an Rückstreuern. Das Signal bei 4,6 Å im  $R+\Delta R$ -Raum könnte dem experimentellen Fehler zugeordnet werden.

Erwartungsgemäß zeigen auch die Strukturparameter beider Systeme (Tab. 4-1) eine hervorragende Übereinstimmung mit der Kristallstruktur. Das zentrale  $\mu_3$ -O, das in der Kristallstruktur einen Abstand von 1,90 Å aufweist, liegt bei einem Abstand von 1,89 Å (Fe-ac) bzw. 1,90 Å (Fe-suc). Die mittleren Abstände zu den übrigen Sauerstoffatomen liegen für beide Systeme und die Kristallstruktur bei 2,01 Å bzw. 2,02 Å. Allerdings sollte hier beachtet werden, dass die Auflösung im gewählten k-Bereich 0,15 Å beträgt und eine Aufspaltung der Sauerstoffschale nur gelingt, wenn der DW beim *shell-fit* konstant gehalten wird.

Tabelle 4-1: EXAFS-Strukturparameter in den Systemen Fe-ac und Fe-suc und Vergleich mit der Kristallstruktur nach Shova et al. (1998).

Rückstreuer	Fe-ac pH 3,3			Fe-suc pH 2,2			Kristall
	N	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>	N	r / Å	DW / Å <sup>2</sup>	
$\mu_3$ -O	1*	1,891	0,001*	1*	1,898	0,001*	1,90
O	5*	2,012	0,00339	5*	2,011	0,00322	2,02
Fe-O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> 4-beinig	6*	4,024/	0,0068/	6*	4,022	0,0065/	3,94... 4,02
Fe-O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> 3-beinig	12*	3,990	0,0068/	12*	3,978	0,0065/	3,94... 4,02
C	4*	2,930	0,00295	4*	2,95	0,00428	3,00... 3,04
Fe-O-C MS	8*	3,06	0,0048*	8*	3,10	0,0048*	3,12... 3,16
Fe	2*	3,312	0,00296	2*	3,312	0,00401	3,29
C <sub>dis</sub>	4*	4,34	0,0083	4*	4,33	0,0108	4,29... 4,35
Fe-O-C <sub>dis</sub>	8*	4,35/	0,0083/	8*	4,34/	0,0108/	4,30... 4,36
Fe-O <sub>1</sub> -C <sub>dis</sub> -O <sub>1</sub>	4*	4,36/	0,0041/	4*	4,35/	0,0054/	4,31... 4,38

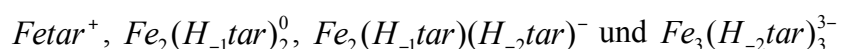
\* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers | O<sub>1</sub> und O<sub>2</sub> sind sich gegenüberliegende O-Atome eines Eisenoktaeders.

Die Abstände zum Kohlenstoff scheinen in den wassergelösten Komplexen (Fe-ac: 2,93 Å, Fe-suc: 2,94 Å) allerdings geringer zu sein als in der Kristallstruktur (3,00–3,04 Å). Die beiden benachbarten Eisenatome zeigen hingegen gut übereinstimmende Abstände: Fe-ac: 3,31 Å, Fe-suc: 3,31 Å, Kristall: 3,29 Å. Auch das distale Kohlenstoffatom, sowie die nahezu kollinearen drei- und vierbeinigen MS-Pfade über die äquatorialen Sauerstoffatome (Fe-O-C<sub>dis</sub>-Fe und Fe-O<sub>1</sub>-C<sub>dis</sub>-O<sub>1</sub>-Fe) liegen mit ~4,35 Å in dem erwarteten Bereich zwischen 4,3–4,4 Å. Die Asymmetrie des ersten Maximums im EXAFS-Spektrum bei  $k \sim 4$  wird durch die beiden MS-Pfade (3- und 4-beinig) der Sauerstoffatome (Fe-O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>-Fe und Fe-O<sub>1</sub>-Fe-O<sub>2</sub>-Fe; O<sub>1</sub> und O<sub>2</sub> sind sich gegenüberliegende O<sub>eq</sub>-Atome.) verursacht.

## 4.2 Komplexierung von Fe(III) mit Weinsäure

### 4.2.1 Literatur

Das System bestehend aus Eisen(III) und Weinsäure war auch schon mehrfach im Blickpunkt von Untersuchungen. Timberlake fand heraus, dass Eisen(III) mit Weinsäure folgende ein- kernige und mehrkernige Komplexe bildet [Timberlake 1964]:



Dabei sollte angemerkt werden, dass die zweibasige Weinsäure während der Komplexbildung an einer oder an beiden alkoholischen OH-Gruppen deprotoniert werden kann. Aus einem

Vergleich mit anderen Systemen schloss Timberlake, dass auch beim monomeren Komplex die Hydroxygruppen an der Komplexbildung beteiligt sind, und dabei aber nicht deprotonieren. Weiterhin diskutierte Timberlake, ob die gebildeten dimeren Komplexe über zwei Hydroxid-Ionen oder über die alkoholischen Gruppen, vergleichbar mit U-tar, verbrückt sind. Timberlake bevorzugte dabei die Möglichkeit der Verbrückung über die Hydroxid-Ionen.

Die Ergebnisse von Salvado et al. (1987) unterscheiden sich dadurch, dass  $[\text{Fe}_2(\text{H}_1\text{tar})_2]^0$  nicht bestätigt werden konnte. Für das Trimer schlugen die Autoren eine symmetrische Struktur vor, die im Gegensatz zu Fe-ac ohne zentrales Sauerstoffatom auskommt. Drei OH-Ionen ordnen sich in Form eines gleichseitigen Dreiecks an und je zwei dieser OH-Ionen sind dabei Kante eines Eisenoktaeders (Abb. 4-7 links). Dabei dürften die Fe-Fe Abstände deutlich höher sein als bei Fe-ac (3,31 Å).  $r(\text{Fe-Fe})$  würde 3,86 Å betragen, falls der Winkel O-Fe-O zwischen Eisen und den beteiligten Hydroxidionen  $90^\circ$  ist.

In der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{H}_2\text{tar})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  [Ivanov 1975] ist das Eisen(III) oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Die Sauerstoffatome gehören dabei zu zwei Weinsäuremolekülen. Jedes Weinsäuremolekül koordiniert über beide Hydroxylgruppen ( $r(\text{Fe-O}) = 1,98 \text{ Å}$ ) und eine Carboxygruppe ( $r(\text{Fe-O}) = 2,15 \text{ Å}$ ). Die Abstände zum Kohlenstoff unterscheiden sich zwischen den unterschiedlichen Typen deutlich: Carboxy-C 2,78 Å; mittlere Hydroxygruppe 2,63 Å; äußere Hydroxygruppe 2,81 Å (vgl. Abb. 4-7, Mitte). Die Eisenatome sind so weit voneinander entfernt, dass sie nicht wechselwirken können. Zwei Natriumoktaeder koordinieren kantenverknüpft mit Eisen ( $r(\text{Fe-Na}) = 3,39 \text{ Å}$ ). In Abb. 4-7 (Mitte) ist diese direkte Umgebung des Eisens aus der Kristallstruktur dargestellt.

Gut vergleichbar mit den Eisenkomplexen der Weinsäure, könnten Eisenkomplexe der Citronensäure sein. Mit Chinolin (ql) bildet sich ein kristallisierbarer Feststoff folgender Zusammensetzung:  $(\text{Hql})_2[\text{Fe}_2(\text{H}_1\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [Hao 2001]. Die Eisenatome sind über zwei  $\mu_2\text{-O}$  Sauerstoffatome der deprotonierten Hydroxygruppen miteinander verknüpft. Das zentrale Fe-O-Fe-O-Viereck weist einen O-Fe-O Winkel von  $78^\circ$  auf. Der durchschnittliche Fe-O Abstand liegt bei 2,01 Å und der Fe-Fe Abstand beträgt 3,12 Å. Abb. 4-7 (rechts) zeigt die Struktur des dimeren Fecit-Anions.

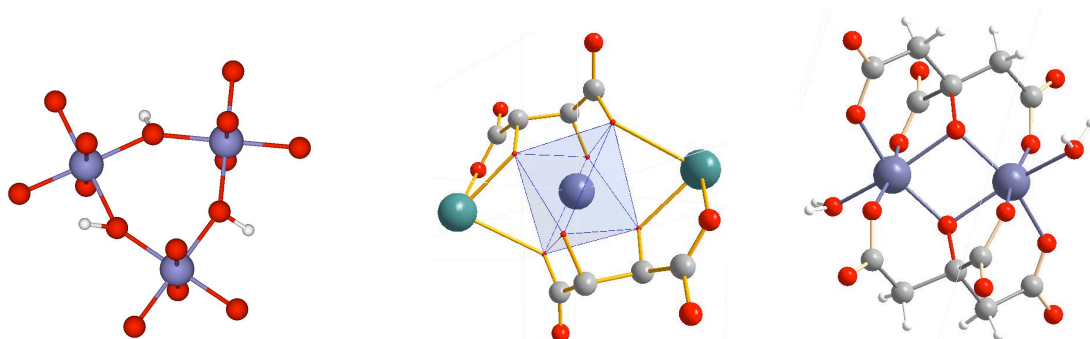


Abbildung 4-7: Von Salvado et al. (1987) vorgeschlagene Kernstruktur eines Fe-tar Trimers (links), Umgebung des Eisens in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{H}_2\text{tar})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  nach Ivanov et al. (1975) (Mitte) und anionischer Komplex von  $[\text{Fe}_2(\text{H}_1\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  aus der Kristallstruktur von  $(\text{Hql})_2[\text{Fe}_2(\text{H}_1\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nach Hao et al. (2001) (rechts). (rot – Sauerstoff, grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Eisen, türkis – Natrium)



## 4.2.2 Ergebnisse

### UV/VIS-Spektroskopie

Verhalten bei Bestrahlung mit Licht

Proben im System Fe-tar werden sowohl durch künstliches Licht als auch Sonnenlicht (deutlich schneller) innerhalb kurzer Bestrahlungszeit entfärbt. Nach Entfernung der Lichtquelle tritt wieder eine Gelbfärbung ein.

In Abb. 4-8 sind die UV/VIS-Spektren in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit im Laborabzug bei konstanter Beleuchtung dargestellt. Man erkennt eine deutliche Verringerung der Absorption, die der Tatsache geschuldet sein müsste, dass Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert wird. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden sämtliche Proben im System unter Ausschluss von Licht hergestellt.

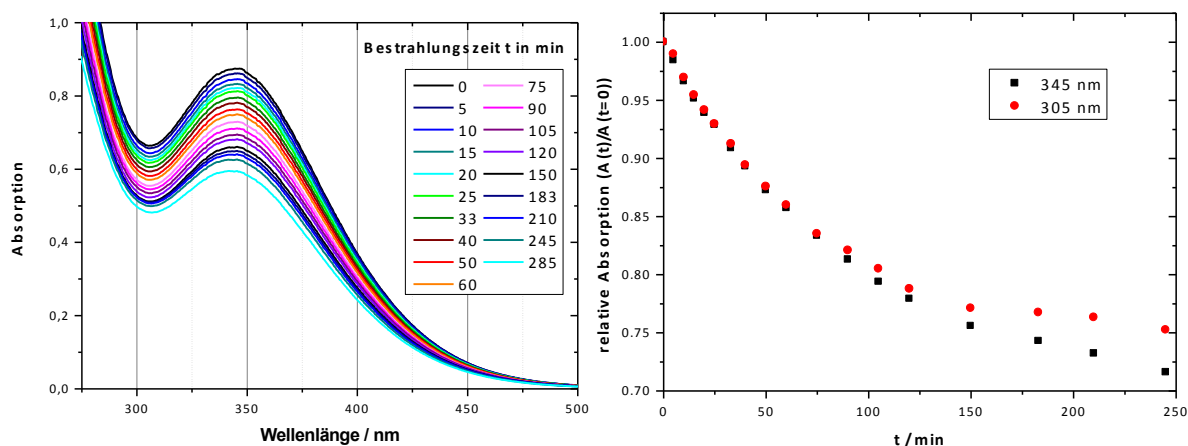


Abbildung 4-8: UV/VIS-Spektren von Fe-tar bei pH 2,42 nach Bestrahlung mit künstlichem Licht (links), Verlauf der relativen Absorption in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (rechts).

### Anwendung der FA im System Fe-tar

Abb. 4-9 zeigt die Ergebnisse der Anwendung der FA auf die UV/VIS-Spektren im System Fe-tar (Abb. 6-11). Eine nennenswerte Absorption der Fe-tar Komplexe tritt erst bei Wellenlängen über 450 nm auf. Daraus ergibt sich eine gelbe Färbung der Komplexe, wohingegen Fe-ac schon bei 450 nm deutlich absorbiert und sich eine rotbraune Färbung der Lösung der Komplexe ergibt.

Vergleicht man die FA-Berechnung mit der thermodynamischen Berechnung nach Timberlake (Abb. 4-9), so ergibt sich für das Monomer und das erste Dimer eine sehr gute Übereinstimmung. Während aber anhand der Literaturangaben bei pH 5 keine Veränderungen mehr auftreten dürften, findet die FA dort den Übergang zwischen zwei verschiedenen Spezies. Daher bleibt die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe bei  $\text{pH} > 3$  unklar.



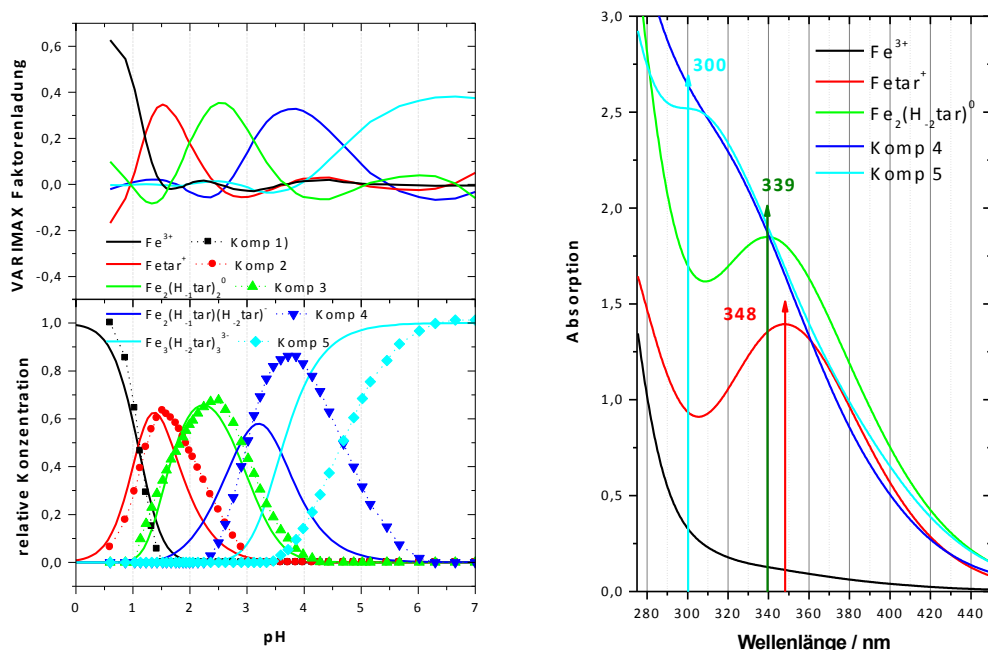


Abbildung 4-9: VARIMAX Faktorenladung (links, oben) und mittels FA berechnete relative Konzentrationen der Komponenten (links, unten, Punkte) und deren Einzelkomponentenspektren (rechts), sowie thermodynamisch berechnete Spezierung nach Timberlake et al. (1964) (links, unten, Linien) im System Fe-tar.

### EXAFS-Spektroskopie

Die FTs der EXAFS-Spektren (Abb. 4-10) zeigen Signale bei 1,5 Å; 2,2 Å; 2,8 Å und 3,3 Å im  $R+\Delta R$ -Raum. Diesen Signalen können die Rückstreuer O, C, Fe und MS O zugeordnet werden. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen bleiben dabei unabhängig vom pH nahezu konstant bei 2,00 Å. Mit steigendem pH wird das C-Signal deutlich stärker, wobei der Abstand von 2,86 Å nahezu unverändert bleibt. Fe-C ist damit kürzer als beim dreikernigen Fe-ac Komplex (gemessen: 2,94 Å; Kristallstruktur: 3,00–3,04 Å; vgl. Tab. 4-1). Das Eisensignal ist bei den beiden Proben mit höchstem pH stärker als bei den restlichen. Mit Ausnahme der Probe bei pH 2 beträgt der Fe-Fe Abstand  $\sim 3,14$  Å (Tab. 4-2). Allerdings scheint nur maximal 1 Eisenatom bei diesem Abstand zu liegen, was gleichbedeutend mit der Bildung von Dimeren wäre. Weiterhin kann aus der deutlichen Verkürzung von  $r(\text{Fe-Fe})$  gegenüber dem System Fe-ac geschlossen werden, dass eine abweichende Art der Koordination vorliegt. Hingegen zeigt der gefundene  $r(\text{Fe-Fe})$  eine gute Übereinstimmung mit  $r(\text{Fe-Fe})$  in der Kristallstruktur von Fe-cit (3,12 Å) [Hao 2001]. Eine Ausbildung von über die Hydroxygruppen  $\mu_2\text{-O}$  verknüpften Dimeren (vgl. Abb. 4-7, rechts) scheint daher wahrscheinlich zu sein. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass es weitere, längere Fe-Fe Abstände gibt, die bspw. unter das Signal von MS O fallen würden, oder dass linear aufgebaute polynukleare Spezies entstehen.

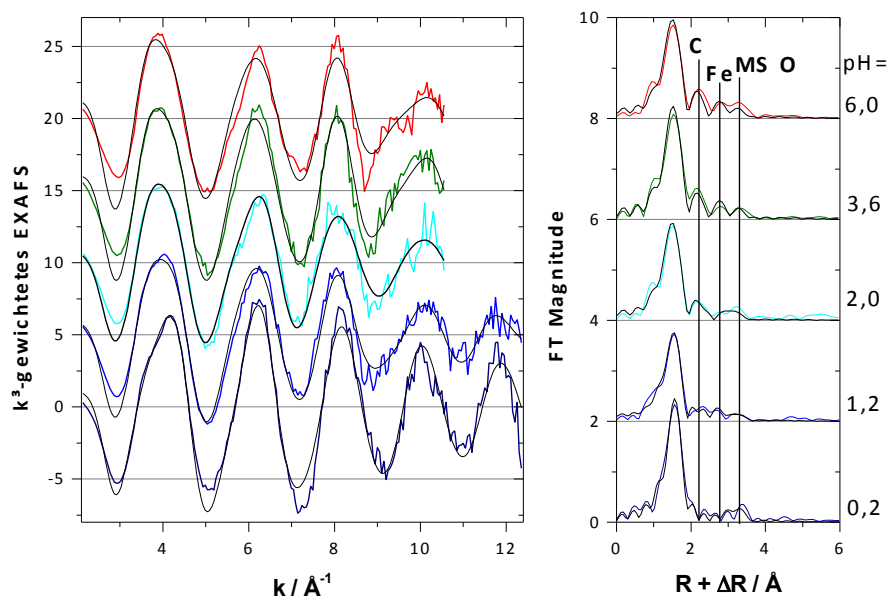


Abbildung 4-10: EXAFS-Spektren (links) im System Fe-tar und die dazugehörigen Fourier-Transformationen (rechts). Die FT-Signale wichtiger Rückstreuer sind markiert.

Die postulierte Struktur des Fe-tar Dimers, die die gefundenen Strukturparameter (Tab. 4-2) aufweist, ist in Abb. 4-7 (rechts) dargestellt. Diese leitet sich von der Kristallstruktur von  $(\text{Hql})_2[\text{Fe}_2(\text{H}_1\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [Hao 2001] und von den mit EXAFS ermittelten Strukturparametern ab. Die Weinsäuremoleküle sind hierbei 4-zählige Liganden.

Tabelle 4-2: EXAFS-Strukturparameter im System Fe-tar.

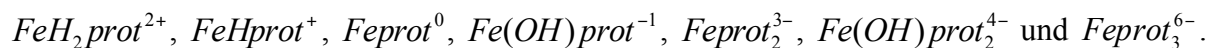
Rückstreuer →	O		MS O		C			Fe		
Probe	r	DW	r	DW	N	r	DW	N	r	DW
Fe-tar pH 0,2	2,00	3,93	4,00/	8,18	%			%		
Fe-tar pH 1,2	2,00	7,25	4,00/	8,11	1,8	2,86	4*	0,3	3,19	7*
Fe-tar pH 2,0	2,00	7,97	4,00/	7,97/	2,0	2,86	4*	1*	3,39	15,2
Fe-tar pH 3,6	2,01	6,11	4,02/	6,11/	3,4	2,88	4*	1*	3,15	9,4
Fe-tar pH 6	2,01	7,94	4,01/	7,94/	3,9	2,86	4*	1,1	3,13	15*

r: radialer Abstand zum Eisenatom in  $\text{\AA}$  | DW: Debye-Waller Faktor in  $10^{-3} \cdot \text{\AA}^2$  | \* konstant | / abhängig vom Parameter des vorherigen Rückstreuers | N(O) und N(MS O) konstant | MS O beinhaltet den 3- und 4-beinigen MS-Pfad  $\text{U-O}_1\text{-O}_2\text{-U}$  über zwei sich gegenüberliegende Sauerstoffatome des Eisenoktaeders.

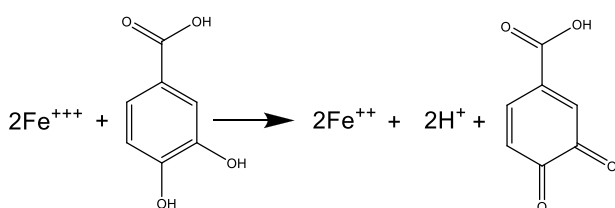
## 4.3 Komplexierung von Fe(III) mit Protocatechusäure

### 4.3.1 Literatur

Im System Eisen(III) Protocatechusäure wurden folgende Komplexe postuliert [Kennedy 1985]:



Dabei treten bei  $[Fe^{3+}] = 0,25 \text{ mM}$  und  $[H_3prot] = 2,5 \text{ mM}$  folgende Komplexe als dominierende Spezies auf:  $FeHprot^+$  (90 %; pH 3,4);  $Feprot_2^{3-}$  (92 %; pH 6,6) und  $Feprot_3^{6-}$  (91 %; pH >10). Außerdem wird darauf hingewiesen, dass die Lösungen bei pH < 4 instabil sind. Dabei tritt eine Redoxreaktion auf, bei der Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert wird und die Protocatechusäure zu einem Chinon oxidiert wird:



### 4.3.2 Ergebnisse

#### UV/VIS-Spektroskopie

Abb. 4-11 zeigt die aufgenommenen UV/VIS-Spektren im System Fe-prot. Es ist zu erkennen dass in drei Bereichen eine einzelne Spezies dominiert: pH 2–3 ( $\lambda_{\max} = 676 \text{ nm}$ ), pH 5,5–7,6 ( $\lambda_{\max} = 572 \text{ nm}$ ) und pH 9–12 ( $\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$ ). Mit der starken Veränderung des Absorptionsmaximums sind auch Änderungen der Farbe der Komplexe verbunden. Die Farbe wechselt von dunkelgrün über marineblau zu rot. Es handelt sich bei den dominierenden Spezies, den thermodynamischen Berechnungen entsprechend, um die Spektren der 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe, wobei beim 1:1-Komplex ein Proton an der Säure verbleibt.

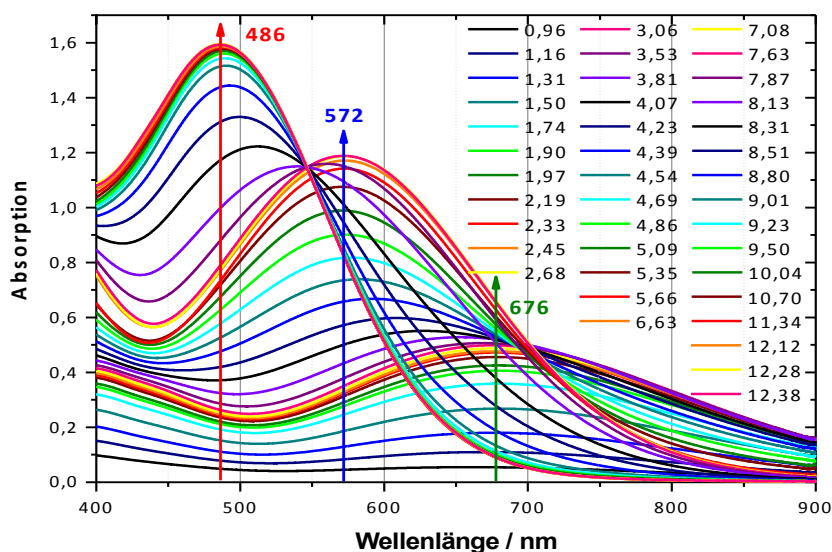


Abbildung 4-11: UV/VIS-Spektren im System Fe(III) und Protocatechusäure (0,25 mM [Fe]; 2,5 mM [prot]).

Ausgehend von der Stöchiometrie der Komplexe (dreifach deprotoniert) kann angenommen werden, dass die Anbindung über die beiden benachbarten Phenolgruppen erfolgt (Abb. 4-12), da diese anderenfalls nicht deprotoniert werden müssten. Hierbei sollte angemerkt werden, dass die beiden Phenolgruppen einen  $pK_s$  von 8,75 bzw. 13 aufweisen und somit eine merkliche Deprotonierung erst ab pH 7,7 bzw. pH 12 einsetzen würde.

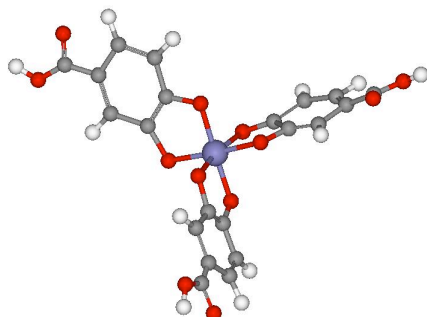


Abbildung 4-12: Potentielle Struktur von  $\text{Feprot}_3^{6-}$ .

Die FA kann im System Fe-prot nur 5 Spezies finden (Abb. 4-13). Die minoren Spezies  $\text{FeH}_2\text{prot}^{2+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})\text{prot}_2^{4-}$  werden nicht erfasst und die Spezies  $\text{Feprot}^0$  und  $\text{Fe}(\text{OH})\text{prot}^-$  ergeben zusammen die dritte Spezies der FA-Berechnung (blau in Abb. 4-13). Die großen Abweichungen im pH-Bereich von pH 1–3 könnten der Tatsache geschuldet sein, dass es zu der bereits erwähnten Redoxreaktion von Eisen(III) zu Eisen(II) und Protocatechusäure zu 4-Carboxy-1,2-Benzochinon kommt. Da diese Reaktionen besonders im stark sauren Bereich schnell (binnen 1 h sichtbare Aufhellung) verlaufen, kann bei Durchführung einer spektrophotometrischen Titration nicht ausgeschlossen werden, dass durch den Abbau Beeinträchtigungen entstehen. Auch Batchversuche dürften hier nicht zielführend sein. Zwar kann man somit jedes Spektrum unmittelbar nach der Herstellung der Probe messen, jedoch ist bei den geringen eingesetzten Konzentrationen mit großen Wägefehlern zu rechnen. Dabei ist es nicht möglich die Konzentration von Eisen(III) oder Ligand zu erhöhen, da bei größeren Konzentrationen die Absorption zu stark ist und zudem die Lösungen nicht mehr homogen, sondern durch einsetzende Ausfällungen trüb sind.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen wird bei höherem pH (ab pH 4) eine gute Übereinstimmung zwischen FA und thermodynamischer Berechnung erreicht. Betrachtet man allerdings auch die Einzelkomponentenspektren, so ist zu bezweifeln, dass es sich bei der dritten Spezies (blau in Abb. 4-13) tatsächlich um  $\text{Feprot}^0$  und  $\text{Fe}(\text{OH})\text{prot}^-$  handelt, da das Absorptionsmaximum dem des 1:2-Komplexes  $\text{Feprot}_2^{3-}$  ähnelt. Folglich müsste es sich bei Spezies 3 auch um einen 1:2-Komplex, wie beispielsweise  $\text{FeHprot}_2^{2-}$ , handeln. Obwohl die benutzten Konzentrationen ähnlich waren, scheint hier eine Diskrepanz vorzuliegen. Außerdem wurde festgestellt, dass sich auch die Spektren bei höherem pH (ab pH 4) zeitabhängig verändern. In Hinblick auf die Problematik mit den Redoxreaktionen ist es schwer möglich, das Verhalten der Protocatechusäure in den Sorptionsexperimenten vorherzusagen.

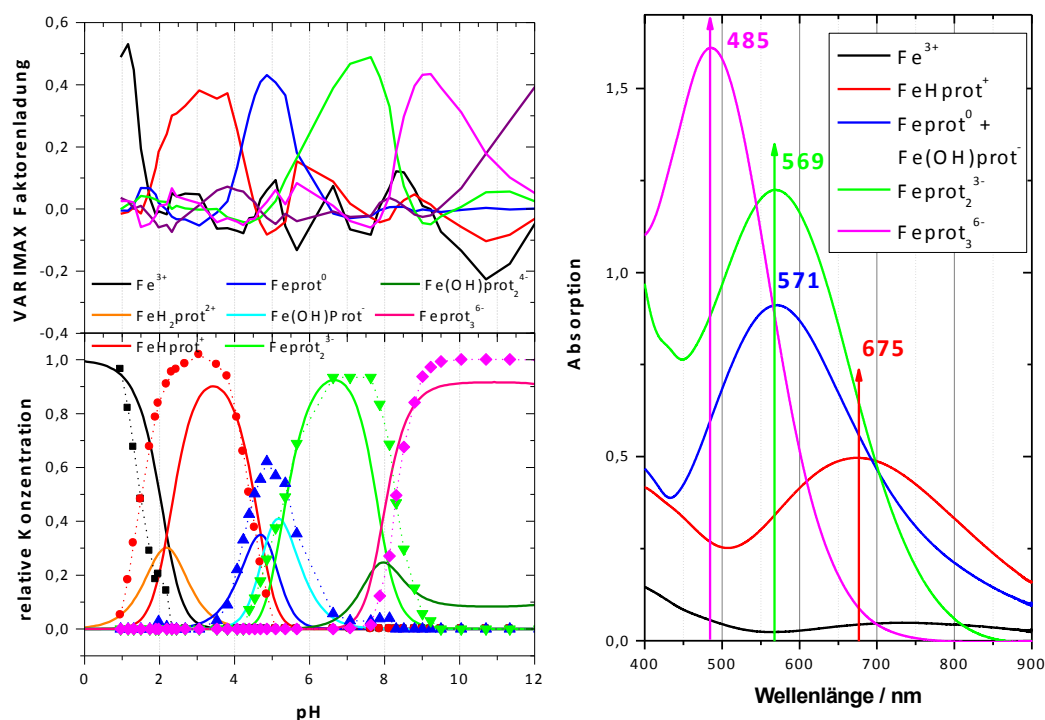


Abbildung 4-13: VARIMAX Faktorenladung (links, oben) und mittels FA anhand der UV/VIS-Daten berechnete relative Konzentrationen der Komponenten (links, unten, Punkte) und deren Einzelkomponentenspektren (rechts), sowie thermodynamisch berechnete Spezierung nach Kennedy et al. (1985) (links, unten, Linien) im System Fe-prot.

## 4.4 Zusammenfassung zu den wässrigen Komplexen von Eisen(III)

Im Unterschied zu Uran(VI) weist Eisen(III) meist eine oktaedrische Koordination in wässrigem Medium durch Sauerstoffatome auf. Davon ausgehend sind die Koordinationsmöglichkeiten vielfältiger, da nicht nur eine Ebene für die Koordination zur Verfügung steht.

Eisen(III) bildet mit Essigsäure und Bernsteinsäure dreikernige Komplexe mit zentralem  $\mu_3$ -Sauerstoffatom (Abb. 4-1). Die dabei mittels EXAFS erhalten Strukturparameter stimmen sehr gut mit der Kristallstruktur von  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})\text{ac}_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [Shova 1998] überein (vgl. Tab. 4-1). Insbesondere konnte der Fe-Fe Abstand auf 3,31 Å (Fe-ac und Fe-suc; Kristall: 3,29 Å) beziffert werden. Durch Anwendung der Landweber-Iteration gelingt es zudem den Nachweis zu führen, dass ein Sauerstoffatom im Vergleich zu den anderen einen verkürzten Abstand von 1,9 Å gegenüber 2,0 Å aufweist, obwohl die theoretische Auflösung im untersuchten k-Bereich 0,15 Å beträgt, und somit der vorherige Nachweis einer asymmetrischen PDF erbracht werden musste. Damit kann folglich das Vorhandensein der beiden zentralen Bestandteile der Struktur ( $\mu_3$ -O und Fe-Fe Abstände) nachgewiesen werden. Allerdings muss hier eingeräumt werden, dass den Literaturangaben entsprechend, diese dreikernigen Spezies erst bei Metallkonzentrationen größer als 1 mM gebildet werden. Bei niedrigeren Konzentrationen liegen lediglich monomere Spezies vor, die aber für Strukturuntersuchungen mittels EXAFS aufgrund der geringeren Eisenkonzentration schwer zugänglich sind.

Im System Eisen(III) + Weinsäure sollten ein-, zwei-, und dreikernige Spezies entstehen [Timberlake 1964, Salvado 1987]. Die mittels FA berechnete Speziierung zeigt aber deutliche Unterschiede zu den thermodynamischen Berechnungen. Gerade im nahneutralen pH-Bereich kann beobachtet werden, dass sich die UV/VIS-Spektren mit steigendem pH noch deutlich verändern, obwohl anhand der thermodynamischen Berechnungen eine Spezies dominieren sollte.

Die EXAFS-Spektren zeigen, dass mit steigendem pH in zunehmendem Maße eine Fe-Fe-Wechselwirkung festgestellt werden kann. Die Koordinationszahl steigt allerdings nicht über 1 und das Signal bleibt deutlich schwächer als bei Fe-ac. Der Fe-Fe Abstand war außerdem mit 3,14 Å deutlich geringer als bei Fe-ac (3,31 Å). Dies weist auf eine Verknüpfung der beiden Eisenatome über zwei  $\mu_2$ -O Brücken durch je eine Hydroxygruppe der Weinsäure hin (vgl. Abb. 4-7). Hinweise für eine Bildung von Trimeren können in den EXAFS-Spektren nicht festgestellt werden, da das durch die Fe-Fe-Wechselwirkung verursachte Signal recht schwach ist und keine Verschiebung des Abstandes festgestellt werden kann. Prinzipiell ist aber die Bildung linearer Mehrkernkomplexe möglich. Die einzelnen Eisenatome wären dann jeweils mit zwei  $\mu_2$ -O Brücken verbunden, um den Abstand konstant zu halten. Ein solcher linear aufgebauter Dreikernkomplex würde eine theoretische Koordinationszahl von Fe in Höhe von 1,33 aufweisen.

Die Ergebnisse im System von Eisen(III) und Protocatechusäure sind schwer mit der Literatur in Einklang zu bringen. Die FA liefert drei mit prot komplexierte dominierende Spezies (>90 %) und eine minore Spezies. Eine Ursache für die Unterschiede kann darin bestehen, dass zwischen Eisen(III) und prot eine Redoxreaktion auftritt. Bei niedrigen pH-Werten ( $\text{pH} < 4$ ) führt diese schon binnen einiger Minuten zu mit bloßem Auge sichtbaren Veränderungen. Die thermodynamischen Daten weisen darauf hin, dass die Protocatechusäure bei den dominierenden Spezies zwei- oder dreifach deprotoniert vorliegt. Eine Deprotonierung der phenolischen Gruppen macht aber bei pH-Werten unter pH 6 nur dann Sinn, wenn diese auch zur Komplexierung benötigt werden. Daher ist es sinnvoll für die 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe im System Fe-prot eine binuklear bidentate Koordinierung (5-Ring Chelat) über die phenolischen Gruppen zu postulieren. EXAFS-Spektroskopie kann auf das System Fe-prot nicht angewandt werden, da die Eisenkonzentration für Spektren mit ausreichender Qualität zu gering ist, und bei Erhöhung der Konzentration Ausfällungen auftreten und somit weder Homogenität noch Transparenz der Proben gewährleistet sind.

## 5 Untersuchung der Sorption von Uran(VI) an Hämatit in An- und Abwesenheit von ausgewählten organischen Liganden

Aufgrund der Komplexität dieses ternären Systems, soll die Sorption in drei Abschnitte aufgeteilt werden:

- Sorption von organischen Liganden an Hämatit
- Sorption von Uran(VI) an Hämatit
- Sorption von Uran(VI) an Hämatit in Gegenwart von organischen Liganden

### 5.1 Sorption von organischen Liganden an Hämatit

#### 5.1.1 Literatur

Für die Sorption von Carbonsäuren an Eisenoxide sind folgende Strukturen denkbar [Duckworth 2001]:

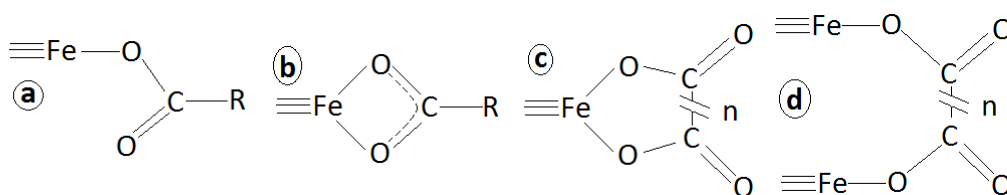


Abbildung 5-1: Mögliche Strukturen der Sorptionskomplexe von Carbonsäuren an Eisenoxide: a) monodentate, b) bidentate, c) chelatartige und d) binuklear bidentate Anbindung der Carboxygruppe an die Eisenoberfläche nach Duckworth 2001.

Duckworth et al. (2001) untersuchten in ihren Arbeiten die ligand-unterstützte Auflösung von Hämatit sowie die IR-Spektren der Sorptionskomplexe von Disäuren der Struktur  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ . Sie konnten feststellen, dass Oxal- ( $n = 0$ ), Malon- ( $n = 1$ ) und Glutarsäure ( $n = 3$ ) die Auflösung von Hämatit deutlich beförderten, während in Gegenwart von Bernstein- ( $n = 2$ ) und Adipinsäure ( $n = 4$ ) die Auflösung kaum beobachtbar war. Dies wurde als erster Hinweis darauf gedeutet, dass beide Gruppen eine unterschiedliche Art der Komplexierung aufweisen. Die IR-Spektren bei Sorption von ox zeigten eine Verschiebung von  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  von  $1568 \text{ cm}^{-1}$  nach  $1701 \text{ cm}^{-1}$ . Ferner stellten Duckworth et al. (2001) fest, dass eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten bei Sorption von ox an verschiedenen Metalloxidoberflächen ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) besteht. Somit konnte gezeigt werden, dass eine chelatartige (Abb. 5-1 c) oder binuklear bidentate (Abb. 5-1 d) Koordinierung vorliegt. Auch bei Sorption von malon und glut wurden dieselben Feststellungen getroffen. Bei Sorption von suc und adip konnten Duckworth et al. (2001) zeigen, dass die Spektren nicht nur vergleichbare Bandenlagen von  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  wie die wässrige Spezies ent-

halten, sondern auch zu den wässrigen Spezies stark verschobene Banden. Daraus schlossen Duckworth et al. (2001), dass eine Carboxygruppe nicht an der Oberfläche koordiniert, während die andere monodentat anbindet. Es ergibt sich also, dass für suc und adip monodentate Koordinierung gemäß Abb. 5-1 a vorliegt. Aufgrund des stark unterschiedlichen Verhaltens bei den Auflösungsexperimenten (siehe oben) wurde ox, malon und glut eine chelatartige Koordinierung gemäß Abb. 5-1 c zugewiesen, da die sich aus den IR-Experimenten ergebende zweite Möglichkeit (binuklear bidentat) ein ähnliches Verhalten bei den Auflösungsexperimenten zur Folge gehabt hätte, wie es bei suc und adip beobachtet worden war.

Hwang et al. (2008) untersuchten die Sorption von Phthal-, Malein-, Fumar- und Bernsteinsäure an Hämatit. Dabei führten Hwang et al. (2008) u. A. Sorptionsbatchexperimente unter Variation des pH durch und konnten dabei zeigen, dass die sorbierte Menge abhängig vom pH ist. Beim „point of zero charge“ ( $\text{pH}_{\text{PZC, Hämatit}} = 9,05$ ) war die Sorption aller betrachteten Säuren sehr gering. Dies ist in Einklang damit, dass oberhalb von  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  die Oberfläche negativ geladen ist und so die Sorption der negativ geladenen Ligandmoleküle erschwert wird. Beim Absenken des pH nimmt die Sorption rasch zu und erreicht einen Plateau-Bereich oder Maximum geringfügig unterhalb der zweiten Protolysekonstante  $\text{p}K_{\text{s},2}$  der jeweiligen Säure. Unterhalb der ersten Protolysekonstante  $\text{p}K_{\text{s},1}$  der jeweiligen Säure nimmt die Beladung für fum und suc deutlich ab, da die Ligandmoleküle ihre negative Ladung verlieren und die Sorption an der positiv geladenen Metalloxidoberfläche nicht mehr begünstigt wird. Das Sorptionsmaximum lag bei gleicher Ausgangskonzentration (0,25 mM) zwischen  $0,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (fum) und  $1,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (phthal), wobei bei der gewählten Ausgangskonzentration und vollständiger Sorption der eingesetzten Ligandmoleküle  $1,52 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  zu erreichen gewesen wären. Bei Erhöhung der Ausgangskonzentration um den Faktor 8 und bei  $\text{pH} = 4,1$  konnte eine Beladung von  $1,5\text{--}2,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  erreicht werden. Die maximal mögliche Beladung der Oberfläche sollte folglich  $\sim 2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  betragen. Bei Sorption von suc konnte festgestellt werden, dass mindestens zwei unterschiedliche Oberflächenkomplexe entstehen. Beim ersten Oberflächenkomplex ist  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  nahezu identisch mit der wässrigen Spezies, weshalb die Autoren diesen Komplex als outer-sphere Komplex beschreiben, der bevorzugt bei hohem pH in Erscheinung tritt. Der zweite Komplex zeigt hingegen eine deutliche Verschiebung von  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  und wird dabei adsorbiertem suc zugeschrieben (inner-sphere Komplex, vgl. Abb. 5-1 d). Dasselbe Verhalten wurde auch für malei gefunden. Fumarsäure hingegen zeigt nur die Anwesenheit eines einzelnen Oberflächenkomplexes, der über den ganzen pH-Bereich unverändert bleibt. Außerdem verschieben sich  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  nicht gegenüber der wässrigen Spezies. Die Autoren postulieren daher das Auftreten eines outer-sphere Komplexes, der über eine Carboxygruppe mit der Oberfläche in Wechselwirkung tritt.



## 5.2 Sorption von Uran(VI) an Hämatit

### 5.2.1 Literatur

Die Sorption von Uran an Metalloxiden ist prinzipiell von mehreren Variablen abhängig, wie z. B. dem pH, dem Fest-flüssig-Verhältnis (s/l), der Ionenstärke, der Initialkonzentration von Uran und der spezifischen Oberfläche des Sorbensmaterials.

#### Abhängigkeit vom pH:

Die Sorption von Uran(VI) an Hämatit setzt bei pH 3-4 ein und erreicht ihr Maximum bei pH 6-7 [Hsi 1985]. Dabei sind die Uranyl-Hydroxospezies  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  und  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  (vgl. Speziierungsdiagramm, berechnet mittels Visual Minteq und dem darin enthaltenen Datensatz [Gustafsson 2007], in Abb. 5-2) hauptverantwortlich für die Sorption [Hsi 1985]. In Gegenwart von  $\text{CO}_2$  geht die Sorption ab pH 8 stark zurück, bis schließlich ab pH 9-10 keine Sorption mehr zu verzeichnen ist [Lenhart 1999, Bargar 2000], da bei höherem pH ( $\text{pH} > 8$ ) und in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  zunehmend  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  die Speziierung von Uran(VI) (vgl. Speziierungsdiagramm in Abb. 5-2) dominiert. Dieser Komplex hat aber nur eine geringe Tendenz an Eisenoxiden zu adsorbieren [Hsi 1985].

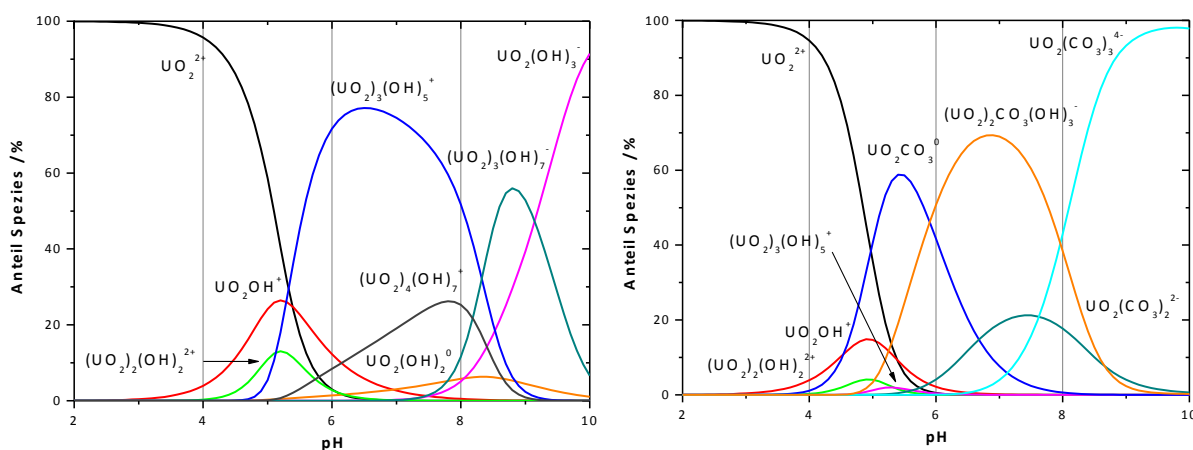


Abbildung 5-2: Speziierung von Uran(VI) ( $10^{-5}$  M) in 10 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in Abwesenheit (links) und Anwesenheit von Carbonat (1 mM, rechts).

#### Abhängigkeit vom Fest-flüssig-Verhältnis:

Auch Änderungen von s/l haben großen Einfluss auf die Sorption von Uran(VI) an Hämatit. Bei Erhöhung von s/l verschiebt sich der Beginn der Sorption zu niedrigerem pH. Beispielsweise konnten Hiemstra et al. (2009) zeigen, dass bei Erhöhung der Eisenkonzentration von 0,001 M auf 0,02 M 50 % des Uran(VI) an Ferrihydrit bei pH 4,5 bzw. pH 3,5 sorbiert waren. Die Ursache für dieses Verhalten besteht darin, dass mit Erhöhung von s/l mehr Sorptionsplätze zur Verfügung stehen.

**Abhängigkeit von der Ionenstärke:**

Mit Verringerung der Ionenstärke verschiebt sich der Start der Sorption in Richtung niedrigerer pH-Werte. Die Neigung zur Sorption ist damit bei niedriger Ionenstärke größer.

**5.2.2 Ergebnisse**

Die Herstellung der Sorptionsproben ist in Kapitel 6.2.5 beschrieben. Die wichtigsten Daten werden im Folgenden aufgelistet:

$$V_{\text{Probe}} = 500 \text{ mL}; \quad m_{\text{Hämatit}} = 150 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad s / L = 0,3 \text{ g/L}; \quad \text{BET}_{\text{Hämatit}} = 40 - 70 \text{ m}^2/\text{g};$$

$$c_{\text{NaClO}_4} = 10 \text{ mM}; \quad c_{\text{Ligand}} = 1 \text{ mM} + 24 \text{ h Equilibrieren}$$

$$c_{\text{U}_{\text{init}}} = 10 \text{ } \mu\text{M} + 48 \text{ h Sorptionsversuch}$$

Abb. 5-3 zeigt als Erstes den Anteil sorbierten Urans in Abhängigkeit vom pH bei den durchgeführten Sorptionsbatchversuchen.

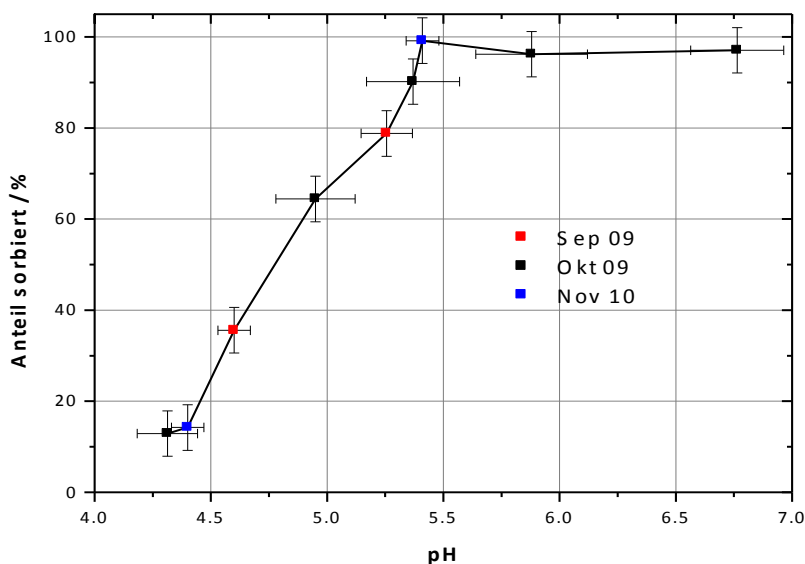


Abbildung 5-3: Abhängigkeit des Anteils sorbierten Urans der EXAFS-Proben vom pH bei Sorption von 10  $\mu\text{M}$  Uran(VI) bei einer Ionenstärke von 0,01 M.

An allen in Abb. 5-3 gezeigten Punkten wurden EXAFS-Spektren aufgenommen. Im Diagramm ist weiterhin zu erkennen, wann die Proben gemessen bzw. hergestellt worden sind. Diese Angabe ist wichtig, da für die Messungen eventuell verschiedene Chargen von Hämatit benutzt worden sind, die abweichende BET-Oberflächen aufweisen. Die angegebenen Fehlerbalken in X-Richtung (Fehler der pH-Bestimmung ergeben sich als Summe aus der Messgenauigkeit der pH-Elektrode und der Standardabweichung der aufgezeichneten pH-Werte in Abhängigkeit von der Sorptionszeit. Zusätzlich zu den im Diagramm erkennbaren Proben wurden weitere EXAFS-Spektren bei neutralem pH-Wert (pH  $\sim$  6–7) und stark erhöhter Uraninitialkonzentration aufgenommen, um festzustellen, in welcher Form U-U-Wechselwirkungen sichtbar werden. Diese Ausfällungen sind bei erhöhter Urankonzentration

unvermeidbar, da entweder Ausfällungen von Uranverbindungen, wie z. B. Schoepit, eintreten oder oligomere Urankomplexe sorbiert werden. Diese Vorgehensweise ist erforderlich, um Beispielspektren mit unbestreitbarer U-U-Wechselwirkung zu erhalten, damit U-U-Wechselwirkungen bspw. von weit entfernten Eisenatomen als Rückstreuer unterschieden werden können.

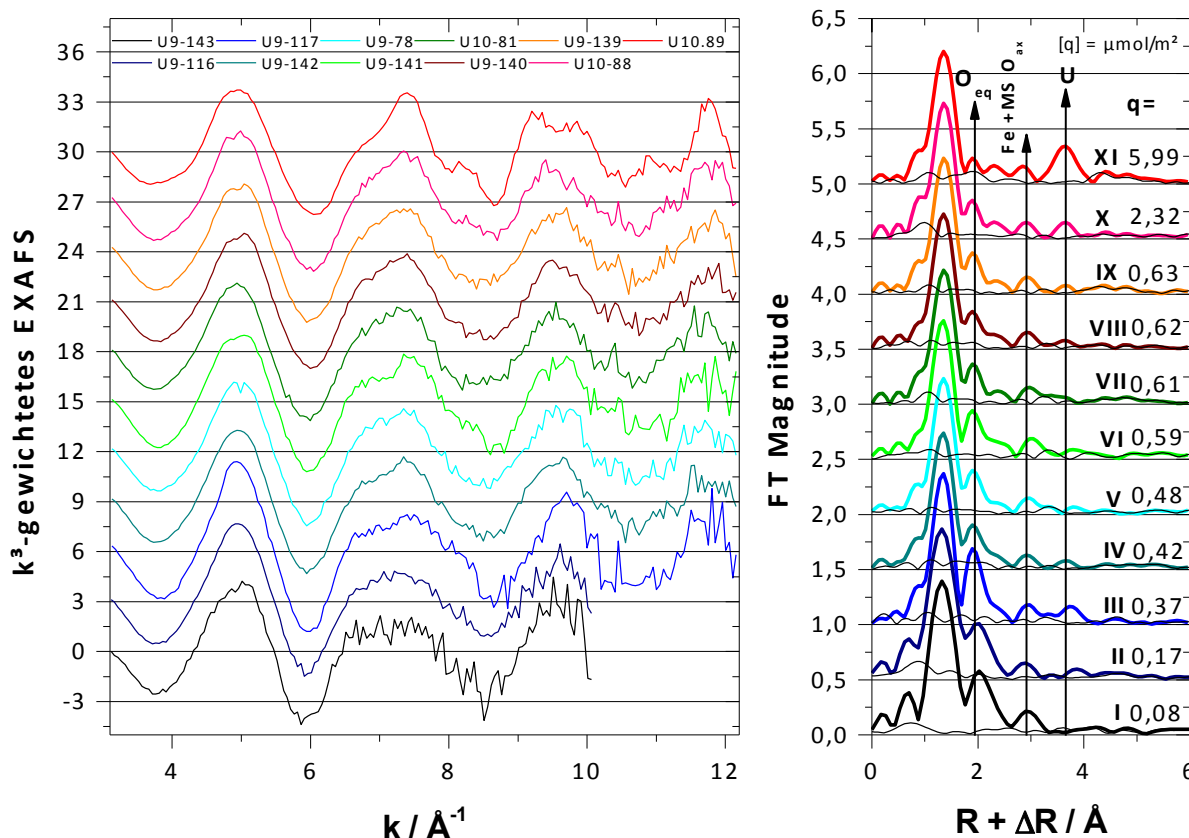


Abbildung 5-4: EXAFS-Spektren (links) und deren Fourier-Transformierte (rechts) von Sorptionsproben (Uran(VI) (10  $\mu\text{M}$ ) an Hämatit (0,3 g/L) in 0,01 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung) sortiert nach der erzielten Beladung. Das Residual (rechts, schwarz) einer Anpassung unter Berücksichtigung von  $O_{ax}$ ,  $MS O_{ax}$ ,  $O_{eq}$ ,  $O_{ap}$ , Fe und U.

Für die Anpassung des FT-Signals bei  $\sim 3 \text{\AA}$  der Spektren in Abbildung 5-4 wurde neben dem MS-Pfad von  $O_{eq}$  noch Eisen als Rückstreuer genutzt. Der U-Fe Abstand liegt dabei bei  $(3,46 \pm 0,02) \text{\AA}$  (Tab. 5-1), wobei der Abstand keine klare Abhängigkeit von der Beladung aufweist. Dieser Abstand ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für kantenverknüpfte (edge-sharing; ES) Sorptionskomplexe (Abb. 5-5) an verschiedenen Eisenoxiden (Hämatit:  $3,43 \text{\AA}$  [Bargar 2000], Goethit:  $3,47 \text{\AA}$  [Moyes 2000],  $3,49 \text{\AA}$  [Sherman 2008]; Ferrihydrit:  $3,40 \text{\AA}$  [Ulrich 2006]).

Weiterhin nimmt die Koordinationszahl von Eisen mit steigender Beladung ab. Dies kann dadurch erklärt werden, dass zunehmend weitere unterschiedliche Sorptionskomplexe gebildet werden, die diesen U-Fe Abstand nicht aufweisen. Das Signal der FT bei  $\sim 2,4 \text{\AA}$  (Abb. 5-4) wurde mit einem apikalen Sauerstoffatom bei  $(2,85 \pm 0,01) \text{\AA}$  (Tab. 5-1) erklärt. Bei dem apikalen Sauerstoffatom handelt es sich um ein Sauerstoffatom der Eisenoberfläche,

welches über Kante mit Uran verknüpft ist (ES) (vgl. Abb. 5-5). Dieser  $O_{ap}$  wurde beispielsweise schon von Ulrich et al. (2006) postuliert. Allerdings ist dabei unsicher, ob dieser spektroskopische Beitrag tatsächlich auf das erwähnte apikale Sauerstoffatom zurückzuführen ist. In der Literatur wurde dem Signal bei  $\sim 2,4 \text{ \AA}$  wahlweise auch Kohlenstoff [Bargar 2000] oder Chlor [Redden 2001] zugeordnet.

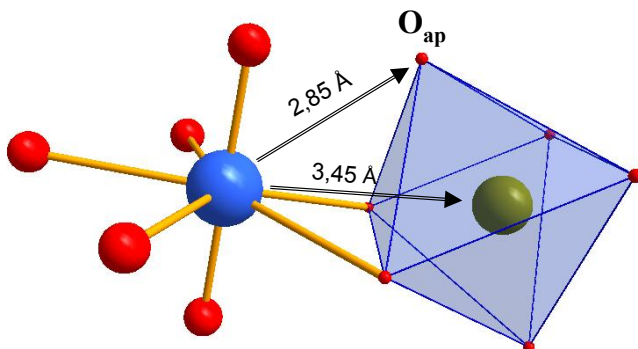


Abbildung 5-5: ES-Sorptionskomplex (edge-sharing complex). Abstände  $\pm 0,05 \text{ \AA}$  gerundet. Der Eisenoktaeder repräsentiert einen Teil der Eisenoxidoberfläche.

Allerdings tritt dieser spektroskopische Beitrag invariant zur An- [Catalano 2005, Waite 1994, Reich 1998, Bargar 2000, Rossberg 2009] und Abwesenheit [Redden 2001, Walter 2003, Rossberg 2009] von Carbonat auf. Auch in dieser Arbeit konnte das Signal bei  $\sim 2,4 \text{ \AA}$  in nahezu allen Sorptionsproben unabhängig, ob Kohlenstoff in Form von Carbonat oder Carbonsäuren vorhanden war, beobachtet werden.

Tabelle 5-1: EXAFS-Strukturparameter der Sorptionsproben von Uran(VI) an Hämatit.

Proben -name	pH	Nr.	$O_{ax}$		$O_{eq}$		$O_{ap}$		Fe		U	
			r	DW	r	DW	r	DW	N	r	N	r
U9-143	4,31	I	1,801	0,0021	2,38	0,019	2,84	0,004	0,8	3,41	-	-
U9-116	4,60	II	1,790	0,0021	2,359	0,016	2,85	0,006	0,4	3,47	1,0	3,95
U9-117	5,28	III	1,797	0,0020	2,402	0,012	2,85	0,004	0,5	3,45	2,0	3,92
U9-142	4,95	IV	1,795	0,0029	2,345	0,020	2,85	0,006	0,4	3,46	0,7	3,85
U9-78	6,45	V	1,800	0,0028	2,336	0,020	2,84	0,007	0,5	3,44	0,8	3,95
U9-141	5,37	VI	1,796	0,0027	2,38	0,021	2,85	0,003	0,8	3,48	0,92	3,91
U10-81	5,41	VII	1,801	0,0027	2,326	0,020	2,87	0,007	0,4	3,45	0,6	3,77
U9-140	5,88	VIII	1,795	0,0029	2,312	0,020	2,84	0,004	0,4	3,46	0,6	3,82
U9-139	6,76	IX	1,802	0,0027	2,321	0,020	2,85	0,006	0,4	3,44	0,6	3,83
U10-88	6,99	X	1,801	0,0028	2,322	0,021	2,86	0,003	0,3	3,48	1,4	3,83
U10-89	6,99	XI	1,794	0,0027	2,296	0,026	2,85	0,004	0,3	3,49	2,0	3,861

Alle angegebenen Werte wurden frei variiert. Die Koordinationszahl von  $O_{ax}$ ,  $O_{eq}$ , und  $O_{ap}$  wurde bei 2, 5 und 1 festgehalten. Für Eisen und Uran wurde DW auf  $0,008 \text{ \AA}^2$  gesetzt. MS  $O_{ax}$  wurde an  $O_{ax}$  gekoppelt.  $[r] = \text{\AA}$ ;  $[DW] = \text{\AA}^2$ .

Der Abstand von  $O_{eq}$  verringert sich deutlich von  $\sim 2,40 \text{ \AA}$  auf  $\sim 2,32 \text{ \AA}$  (Tab. 5-1) mit zunehmender Beladung, während  $DW(O_{eq})$  bei allen untersuchten Proben mit  $\sim 0,02 \text{ \AA}^2$  sehr hoch, im Vergleich zum Pentaquauranylion ( $0,0067 \text{ \AA}^2$ ; Tab. 3-3), das eine homogen mit Wassermolekülen besetzte  $O_{eq}$ -Schale aufweist, ist. Somit erfolgt bei Sorption von Uran(VI) an Hämatit eine Aufspaltung der  $O_{eq}$ -Schale in mindestens zwei unterschiedliche Gruppen von Sauerstoffatomen. Es ist auch zu erkennen, dass das Signal von  $O_{eq}$  in der FT schwächer wird (Abb. 5-4). Bei  $\sim 3,6 \text{ \AA}$  (ohne Korrektur der Phasenverschiebung) kann Uran angepasst werden. Bei den höheren Beladungen (Probe VIII bis X) beträgt der U-U Abstand  $\sim 3,82 \text{ \AA}$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit trimeren Komplexen (siehe wässrige Komplexe von U-tar). Aufgrund der Bildung von polynuklearen Spezies sinkt die Koordinationszahl von Eisen, da maximal nur eines der Uranatome mit der Eisenoxidoberfläche in Wechselwirkung tritt (Abb. 5-6). Bei den beiden Proben mit höchster Beladung (X+XI in Abb. 5-4) beträgt die Koordinationszahl von Eisen nur noch etwa ein Drittel von der Probe mit niedrigster Beladung, da bei einem Trimer ein Uran mit der Oberfläche in Wechselwirkung tritt und die übrigen zwei Uranatome von der Oberfläche weg zeigen. Man könnte einerseits argumentieren, dass bei Sorption eines Trimers nur ein Uran in Wechselwirkung mit der Oberfläche tritt, andererseits ist jedoch fraglich, ob das Eisensignal nicht schon viel zu schwach ist, als dass man es genau analysieren könnte.

Aufgrund der starken Überladung kommt es bei Probe XI zur Oberflächenausfällung von Schoepit. (Schoepit ist Uranmineral, bei dem sich die Uranyl-Einheiten in Schichten anordnen, zwischen denen sich Kristallwasser befindet. Jedes Uranatom ist im Abstand von  $3,8\text{--}4,6 \text{ \AA}$  von genau sechs Uranatomen umgeben. Dabei bilden sich zwei Gruppen von Uranatomen. Die erste Gruppe zeigt vier kurze ( $3,8\text{--}4,1 \text{ \AA}$ ) und zwei lange ( $4,4\text{--}4,6 \text{ \AA}$ ) Uranabstände und die zweite zeigt drei kurze und drei lange Uranabstände. Wie bei den wässrigen Komplexen weist auch Schoepit trimere Kernstrukturen mit kurzen ( $3,8\text{--}4,1 \text{ \AA}$ ) Uranabständen auf.) Durch die Schoepitbildung erklärt sich auch das leichte Ansteigen des Uranabstandes von  $3,83 \text{ \AA}$  (Probe X, Tab. 5-1) auf  $3,86 \text{ \AA}$  (Probe XI, Tab. 5-1). Die Bildung der polynuklearen Sorptionsspezies bzw. die Oberflächenausfällung von Schoepit sind die Ursachen für das starke Absinken der Intensität des Signals von  $O_{eq}$ , da schon für Schoepit bekannt ist, dass dieser auch eine intensitätsarme  $O_{eq}$ -Schale aufweist.

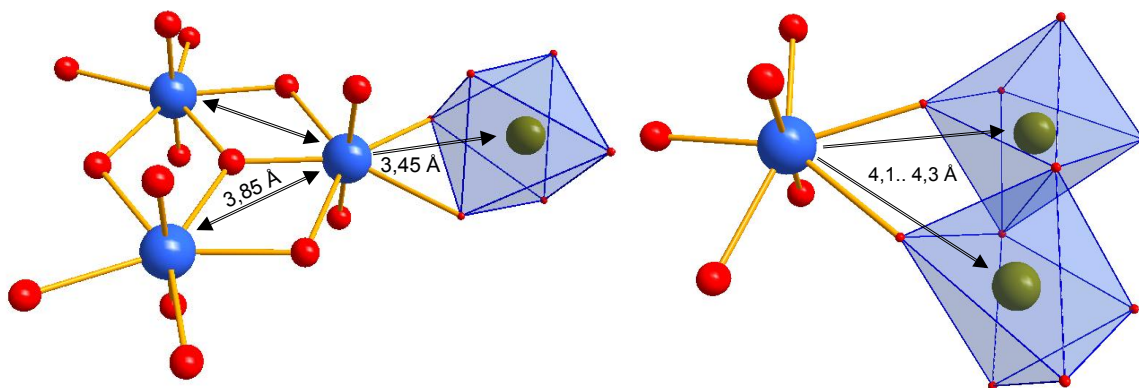


Abbildung 5-6: Dreikerniger ES (kantenverknüpft) -Sorptionskomplex von Uran(VI) an Hämatit (rechts) und DCS (doppelt eckenverknüpft) -Sorptionskomplex von Uran(VI) an Hämatit.

Bei den niedrigeren Beladungen ist fraglich, ob es sich bei dem FT-Signal  $\sim 3,6 \text{ \AA}$  tatsächlich um Uran handelt. Es wäre beispielsweise vorstellbar, dass ein doppelt eckenverknüpfter (double corner-sharing, kurz: DCS) Sorptionskomplex (Abb. 5-6) gebildet wird, der einen höheren U-Fe Abstand aufweist. Andererseits könnte der verlängerte U-U Abstand auch darauf hindeuten, dass eine binukleare Uranspezies sorbiert wird. Aufgrund der großen Variabilität der Spektren, lässt sich das nicht abschließend klären. Bei mittlerem pH (v.a. Probe III, V, VI und VII) tritt zudem ein Residual bei  $\sim 3,4 \text{ \AA}$  auf. Dies könnte seine Ursache in der Ausbildung eines einfach eckenverknüpften Sorptionskomplexes (single corner-sharing, kurz: SCS, siehe Abb. 5-7) haben. Dabei ist ein Eisenabstand von  $3,7\text{--}3,8 \text{ \AA}$  durchaus realistisch [vgl. Bargar 2000].

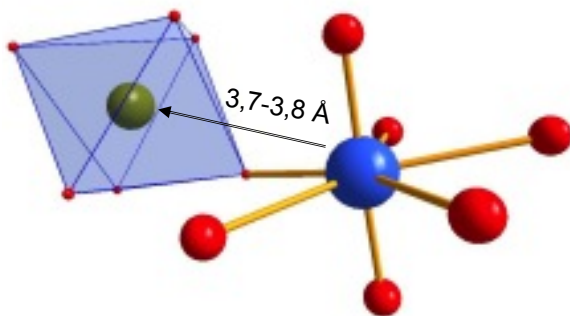


Abbildung 5-7: SCS (einfach eckenverknüpft) -Sorptionskomplex.

## 5.3 Sorption von Uran(VI) an Hämatit in Gegenwart von organischen Liganden

### 5.3.1 Bernsteinsäure

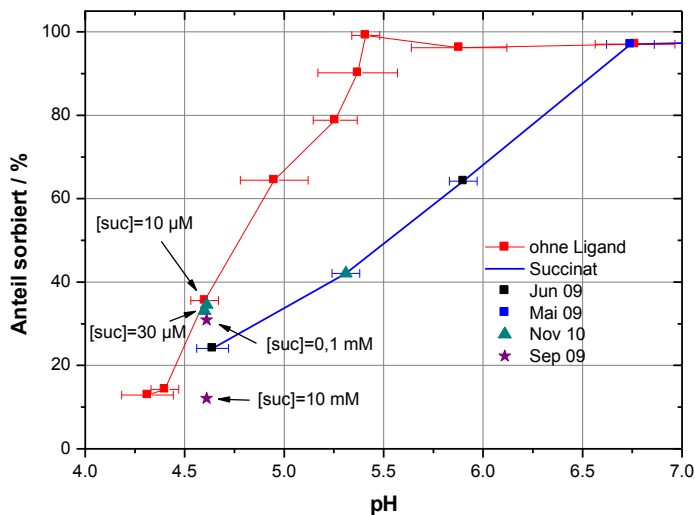


Abbildung 5-8: Anteil sorbierten Urans der EXAFS-Proben in Abhängigkeit vom pH bei Sorption von Uran(VI) ( $10 \mu\text{M}$ ) in Gegenwart von Bernsteinsäure ( $1 \text{ mM}$ ) bei einer Ionenstärke von  $0,01 \text{ M}$ .

In Gegenwart von Bernsteinsäure verzögert sich die Sorption von Uran(VI) in Abhängigkeit vom pH deutlich (Abb. 5-8). Da eine Komplexbildung von Uran(VI) aufgrund der Komplex-



bildungskonstanten und der niedrigen Uran- und Ligandkonzentration unwahrscheinlich erscheint, liegt das vermutlich daran, dass die Hämatitoberfläche mit Bernsteinsäure vollständig beladen ist. Um nun sorbieren zu können, muss das Uran(VI) entweder die Bernsteinsäure von der Feststoffoberfläche verdrängen oder die Sorption erfolgt an den bereits sorbierten Liganden unter Ausbildung eines Komplexes vom Typ Hämatit-Ligand-Uran(VI). Da die EXAFS-Spektren in Anwesenheit der Bernsteinsäure (Abb. 5-9) sich deutlich von denen unterscheiden, die in Abwesenheit organischer Liganden (Abb. 5-45-4) aufgenommen worden sind, muss sich ein ternärer Sorptionskomplex bilden. Die Tendenz zur Ausbildung dieses ternären Komplexes ist anscheinend geringer als an der freien Hämatitoberfläche, da sonst keine Verzögerung der Sorption stattfinden würde.

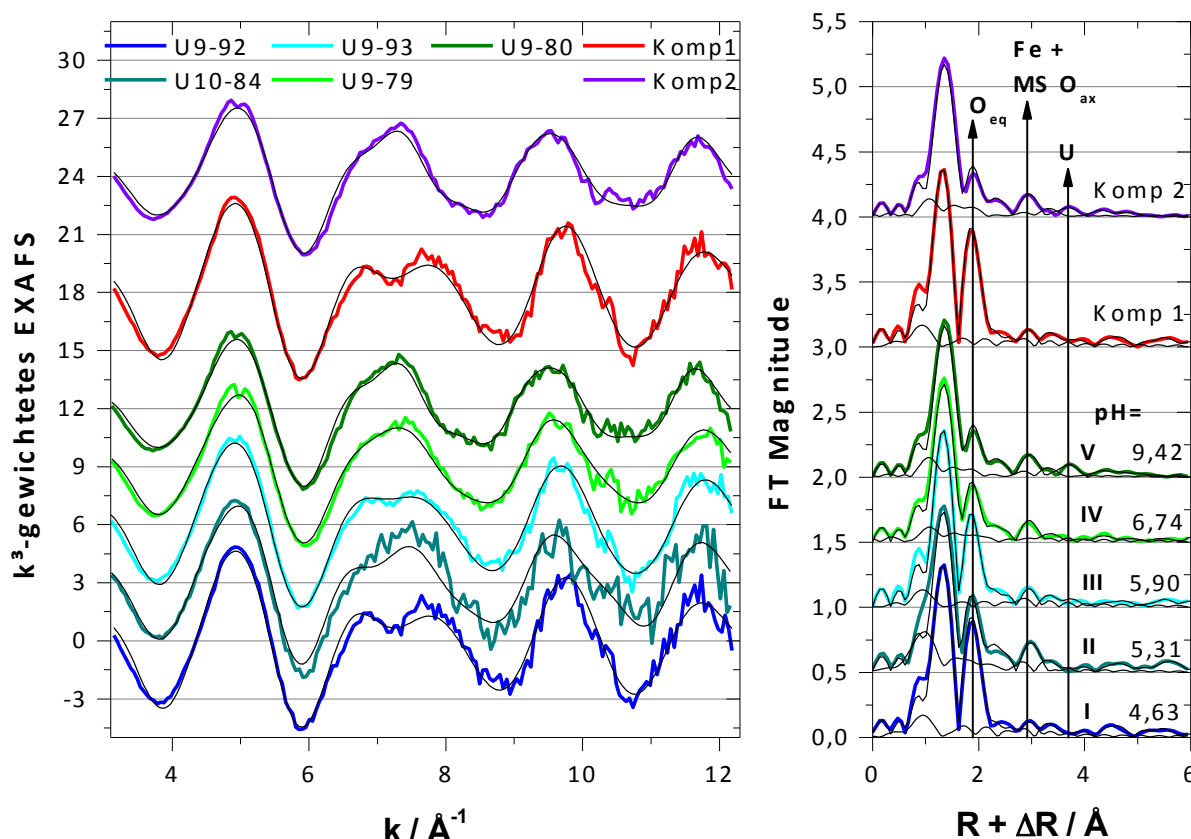


Abbildung 5-9: EXAFS-Spektren (links) und deren Fourier-Transformierte (rechts) bei Sorption von Uran(VI) (10  $\mu\text{M}$ ) an Hämatit (0,3 g/L) in 0,01 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in Anwesenheit von 1 mM Bernsteinsäure sortiert nach dem pH, sowie die mittels FA extrahierten Einzelkomponentenspektren und ihre FT. Das Residual der Anpassung ist jeweils unter Berücksichtigung von  $\text{O}_{\text{ax}}$ ,  $\text{MS O}_{\text{ax}}$ ,  $\text{O}_{\text{eq}}$  und  $\text{O}_{\text{ap}}$ . Bei U9-80 und Komp 2 auch unter Berücksichtigung von Fe und U.

Im Gegensatz zu den EXAFS-Spektren bei Sorption in Abwesenheit eines Liganden ist das FT-Signal der äquatorialen Sauerstoffatome deutlich größer (ca. doppelt so groß, vgl. Probe I, Abb. 5-9 mit Abb. 5-4). Ferner ist die potentielle U-U-Wechselwirkung erst bei einem sehr hohen pH feststellbar (Probe V: pH 9,42). Bei Probe IV, die pH 6,74 aufweist, ist hingegen keine U-U-Wechselwirkung zu verzeichnen. Die Ursache liegt vermutlich daran, dass Bernsteinsäure bei  $\text{pH} > 8$  schon größtenteils von der Oberfläche desorbiert [vgl. Hwang 2008] und somit die Sorption ähnlich verlaufen könnte wie in Abwesenheit des Liganden.

Außerdem ist es möglich die Spektren mittels FA zu analysieren. Dazu kann allerdings das Spektrum II (Abb. 5-9) nicht berücksichtigt werden, da dieses sich deutlich von den anderen dadurch unterscheidet, dass das FT-Signal von  $O_{eq}$  schwächer und das FT-Signal von  $MS O_{ax} + Fe$  bei  $\sim 3,0 \text{ \AA}$  (in der FT) stärker ausgeprägt ist. Dies deutet auf eine U-Fe-Wechselwirkung, und damit die Ausbildung eines ES-Komplexes hin. Die Ursache könnte darin bestehen, dass eine andere Charge Hämatit verwendet worden ist, die ein anderes Mengenverhältnis von ES- und DCS-Bindungsstellen aufweist.

Mit Ausnahme von Probe II ist das FT-Signal von  $MS O_{ax} + Fe$  bei  $\sim 3 \text{ \AA}$  deutlich schwächer als bei Sorption in Abwesenheit von Bernsteinsäure. Weiterhin wächst dieses Signal mit zunehmendem pH / zunehmender Beladung, anstatt wie im Falle der Abwesenheit von organischen Liganden zu fallen. Es ist daher davon auszugehen, dass bei niedrigem pH keine U-Fe-Wechselwirkung zu verzeichnen ist und somit kein ES-Sorptionskomplex gebildet wird. Dies erklärt auch, warum die äquatoriale Schale des Urans deutlich weniger gestört ist. Bei den Proben mit schwacher Beladung und niedrigem pH (Probe I bis III) beträgt  $r(U-O_{eq})$  ca.  $2,40 \text{ \AA}$  (Komp. 1). Einzig die Proben bei hohem pH (Probe IV + V) zeigen wiederum die deutliche Verkürzung von  $r(U-O_{eq})$  auf bis zu  $2,32 \text{ \AA}$  (Komp. 2 in Tab. 5-2), die mit der Ausbildung polynuklearer Sorptionskomplexe begründet werden kann. Der U-U Abstand von  $3,89 \text{ \AA}$  (Komp. 2 in Tab. 5-2) ist etwas länger als in Abwesenheit des organischen Liganden. Daher könnte hier auch eine zweikernige statt der dreikernigen Sorptionsspezies vorliegen. Allerdings ist dieses Argument für einen zweikernigen Komplex nicht belastbar, da die Unterschiede in Anbetracht der verminderten Qualität gegenüber den Spektren wässriger Komplexe sehr gering sind.

Tabelle 5-2: EXAFS-Strukturparameter der Sorptionsproben von Uran(VI) an Hämatit in Anwesenheit von Bernsteinsäure.

Probenname	q	pH	$O_{ax}$		$O_{eq}$		$O_{ap}$		Fe		U	
	$\mu\text{mol/m}^2$		r	DW	r	DW	r	DW	N	r	N	r
U9-92	0,124	4,63	1,782	0,0016	2,397	0,007	2,89	0,004	-	-	-	-
U10-84	0,255	5,31	1,788	0,0000	2,39	0,014	2,88	0,001	0,9	3,47	-	-
U9-93	0,309	5,90	1,787	0,0012	2,391	0,011	2,855	0,005	-	-	-	-
U9-79	0,484	6,74	1,793	0,0020	2,353	0,018	2,84	0,005	0,4	3,47	-	-
U9-80	0,504	9,42	1,806	0,0022	2,335	0,019	2,86	0,004	0,6	3,46	1,1	3,90
Komp 1	-	-	1,780	0,0013	2,397	0,0072	2,88	0,004	-	-	-	-
Komp 2	-	-	1,802	0,0021	2,323	0,019	2,848	0,0037	0,5	3,46	0,8	3,89

q - Beladung |  $[r] = \text{\AA}$  |  $[DW] = \text{\AA}^2$  | Alle angegebenen Werte wurden frei variiert. Die Koordinationszahl von  $O_{ax}$ ,  $O_{eq}$ , und  $O_{ap}$  wurde bei 2, 5 und 1 festgehalten. Für Eisen und Uran wurde DW auf  $0,008 \text{ \AA}^2$  gesetzt.  $MS O_{ax}$  wurde an  $O_{ax}$  gekoppelt.

Ein weiterer Aspekt, der erwähnt werden sollte, ist der Abstand zu den axialen Sauerstoffatomen. Während dieser in Abwesenheit der Bernsteinsäure unabhängig von Beladung, pH,



etc. bei 1,80 Å lag, beträgt  $r(\text{U-O}_{\text{ax}})$  der ersten Komponente in Anwesenheit von Bernsteinsäure 1,78 Å und bei der zweiten Komponente 1,80 Å. Dies gibt einen weiteren Hinweis darauf, dass bei Komp 1 weder zu Eisen (ES-Sorptionskomplex in Abwesenheit von suc) noch zu Uran (Komp 2 bzw. trimerer Sorptionskomplex in Abwesenheit von suc) eine Wechselwirkung besteht.

Komponente 1 sollte demnach ein ternärer Sorptionskomplex sein, bei dem die Bernsteinsäure zwischen Uran und der Hämatitoberfläche bindet.

Komponente 2 ist hingegen wahrscheinlich ein binärer Sorptionskomplex, bei dem das Uran als polynukleare Spezies an die Oberfläche sorbiert (Abb. 5-6).

### 5.3.2 Weinsäure

In Gegenwart von Weinsäure verschiebt sich der Beginn der Sorption sehr stark zu höheren pH-Werten. Erst bei pH 6,9 wird 50 % des eingesetzten Urans bei sonst identischen Bedingungen sorbiert (Abb. 5-10). Ohne organischen Liganden wird schon bei pH 4,8 die Hälfte des Urans sorbiert und in Gegenwart von Bernsteinsäure ist dies bei pH 5,5 erreicht. Außerdem wird selbst im neutralen bis leicht basischen pH-Bereich keine vollständige Sorption verzeichnet. Die Ursache könnte darin bestehen, dass sich die sehr stabilen polynuklearen aquatischen Spezies des Systems U-tar bilden und diese eine geringe Sorptionsneigung zeigen. Weiterhin wird auch im Falle der Weinsäure die Oberfläche zuerst mit dem Liganden beladen und somit steht nur noch eine geringere Metalloxidoberfläche zur Verfügung.

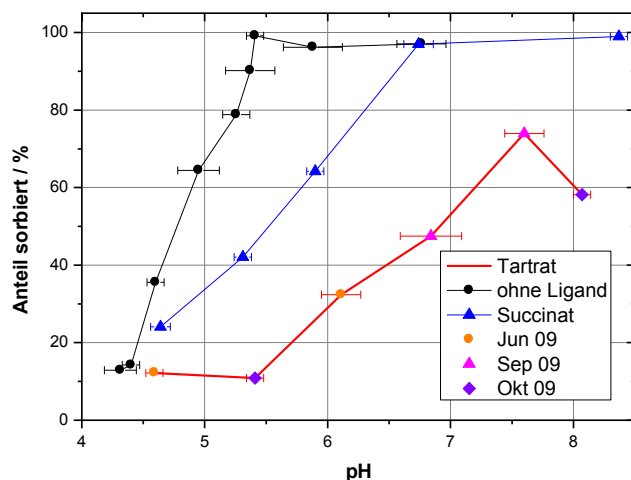


Abbildung 5-10: Anteil sorbierten Urans der EXAFS-Proben in Abhängigkeit vom pH bei Sorption von Uran(VI) (10 µM) in Gegenwart von DL-Weinsäure (1 mM) bei einer Ionenstärke von 0,01 M.

Allgemein sind folgende Trends mit steigendem pH zu beobachten:

- Verlängerung von  $r(\text{U-O}_{\text{ax}})$  von 1,78 Å auf 1,81 Å (Komp 1 und Komp 2 in Tab. 5-3)
- Verkürzung von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  von 2,40 Å auf 2,37 Å (Komp 1 und Komp 2 in Tab. 5-3) und starker Anstieg von  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$
- Auftreten einer U-U-Wechselwirkung bei 3,83 Å (Komp 2 in Tab. 5-3)
- Abnahme einer potentiellen U-Fe-Wechselwirkung bei 3,74 Å (Komp 1 in Tab. 5-3)

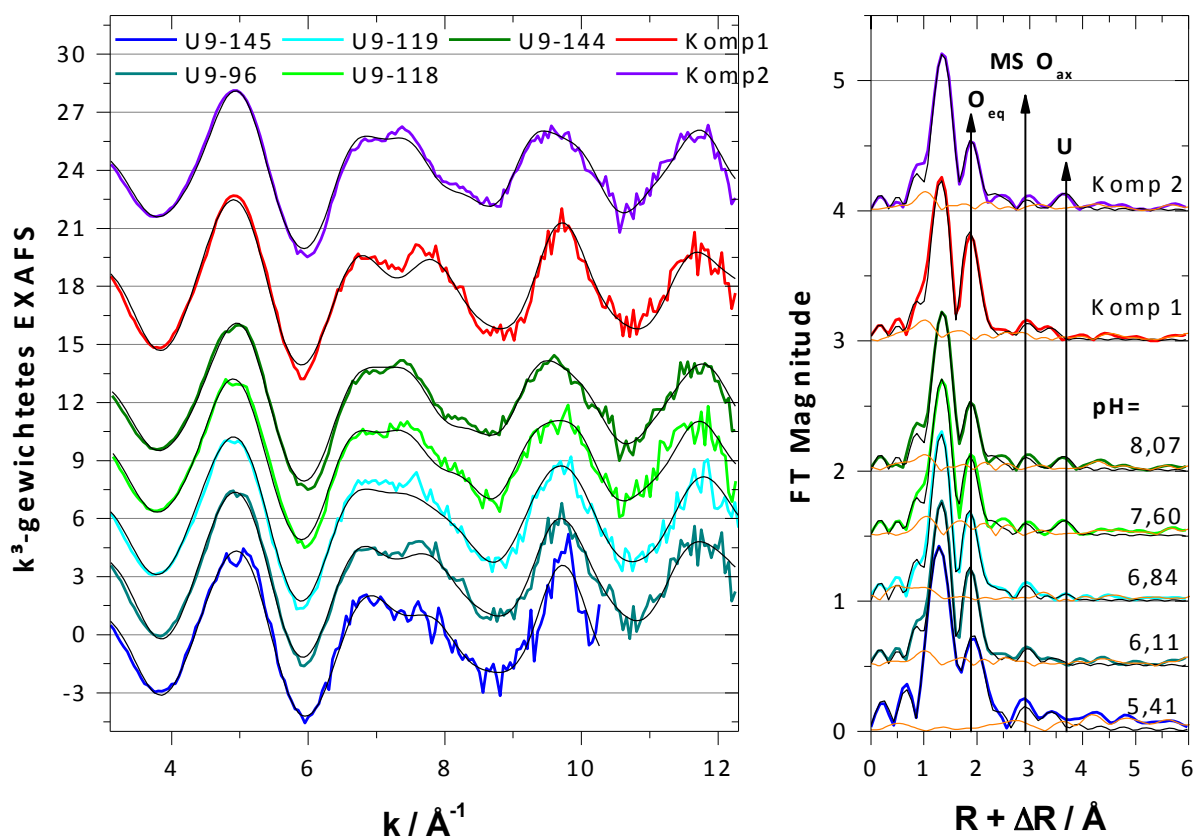


Abbildung 5-11: EXAFS-Spektren (links) und deren Fourier-Transformierte (rechts) bei Sorption von Uran(VI) (10  $\mu\text{M}$ ) an Hämatit (0,3 g/L) in 0,01 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in Anwesenheit von 1 mM DL-Weinsäure sortiert nach dem pH, sowie die mittels FA isolierten Einzelkomponentenspektren und ihre FT. Das Residual der Anpassung (rechts, rot) ist jeweils unter Berücksichtigung von  $\text{O}_{\text{ax}}$ ,  $\text{MS O}_{\text{ax}}$ ,  $\text{O}_{\text{eq}}$ ,  $\text{O}_{\text{ap}}$ , Fe und U.

Wie schon beim ternären System mit der Bernsteinsäure beobachtet (Tab. 5-2), ist auch hier mit steigendem pH bzw. steigender Beladung ein klares Ansteigen von  $r(\text{U-O}_{\text{ax}})$  zu beobachten (Tab. 5-3), was in diesem Falle auf die U-U-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Tabelle 5-3: EXAFS-Strukturparameter der Sorptionsproben von Uran(VI) an Hämatit in Anwesenheit von DL-Weinsäure.

Probe	q	pH	$\text{O}_{\text{ax}}$		$\text{O}_{\text{eq}}$		$\text{O}_{\text{ap}}$		Fe		U	
	$\mu\text{mol/m}^2$		r	DW	r	DW	r	DW	N	r	N	r
U9-145	0,052	5,41	1,787	0,0013	2,383	0,0096	2,78	0,006	0,6	3,72	-	-
U9-96	0,156	6,11	1,787	0,0019	2,392	0,0093	2,85	0,007	0,3	3,76		
U9-119	0,223	6,84	1,786	0,0016	2,379	0,0103	2,84	0,004	-	-	0,4	3,85
U9-118	0,347	7,60	1,798	0,0021	2,378	0,0117	2,86	0,006	-	-	1,2	3,86
U9-144	0,275	8,07	1,801	0,0020	2,358	0,0141	2,86	0,006	-	-	1,0	3,82
Komp 1	-	-	1,782	0,0021	2,399	0,0077	2,85	0,006	0,5	3,74	-	-
Komp 2	-	-	1,804	0,0020	2,367	0,0140	2,86	0,006	-	-	1,4	3,839

q - Beladung |  $[r] = \text{\AA}$  |  $[DW] = \text{\AA}^2$  | Alle angegebenen Werte wurden frei variiert. Die Koordinationszahl von  $\text{O}_{\text{ax}}$ ,  $\text{O}_{\text{eq}}$ , und  $\text{O}_{\text{ap}}$  wurde bei 2, 5 und 1 festgehalten. Für Eisen und Uran wurde DW auf  $0,008 \text{\AA}^2$  gesetzt.  $\text{MS O}_{\text{ax}}$  wurde an  $\text{O}_{\text{ax}}$  gekoppelt.

Allerdings zeigt auch der kantenverknüpfte Sorptionskomplex in Abwesenheit organischer Liganden einen verlängerten  $r(\text{U-O}_{\text{ax}})$ , weshalb wenige Rückschlüsse auf die Struktur möglich sind.

Wie bei allen bisherigen Sorptionssystemen ist mit steigendem pH eine Verkürzung von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  zu beobachten, wobei gleichzeitig ein Übergang von einer hoch geordneten  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Schale bei niedrigem pH in eine gestörte  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Schale bei hohem pH zu verzeichnen ist. Unter Einbeziehung von  $r(\text{U-O}_{\text{ax}})$  bleibt deshalb festzustellen, dass zuerst hauptsächlich ein monomerer Sorptionskomplex ohne direkten Kontakt zur Eisenoberfläche gebildet wird. Allerdings deutet das schwache Signal bei  $\sim 3,4 \text{ \AA}$ , welches sich durch eine U-Fe-Wechselwirkung bei  $3,74 \text{ \AA}$  erklären lässt, auf einen SCS-Komplex hin (Abb. 5-7). Folglich könnte es eine dritte Spezies geben, bei der das Uran monodentat an die Eisenoberfläche bindet. Durch die monodentate Verknüpfung und die damit einhergehende Verlängerung des Abstandes zum Eisen dürfte die  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Schale weit weniger verzerrt werden, als es beim ES-Komplex der Fall ist und somit steht das Vorliegen eines SCS-Komplexes nicht im Widerspruch zu dem niedrigen  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$ .

Bei hohem pH zeigen die Proben eine U-U-Wechselwirkung bei  $r(\text{U-U}) = 3,83 \text{ \AA}$ . Es sollte sich demnach wiederum um einen trimeren Sorptionskomplex handeln.

### 5.3.3 Essigsäure

Auch in Gegenwart von Acetat wird der Start der Sorption (Abb. 5-12) zu höheren pH-Werten verschoben. Wobei diese Verschiebung deutlich geringer ausfällt, als dies bei den Dicarbonsäuren Bernsteinsäure und Weinsäure der Fall war. Eine mögliche Ursache könnte darin bestehen, dass die Essigsäure deutlich kleiner ist und daher die Hämatitoberfläche weniger gut abschirmen kann und somit die Verdrängung der Essigsäure von den Sorptionsplätzen leichter möglich ist.

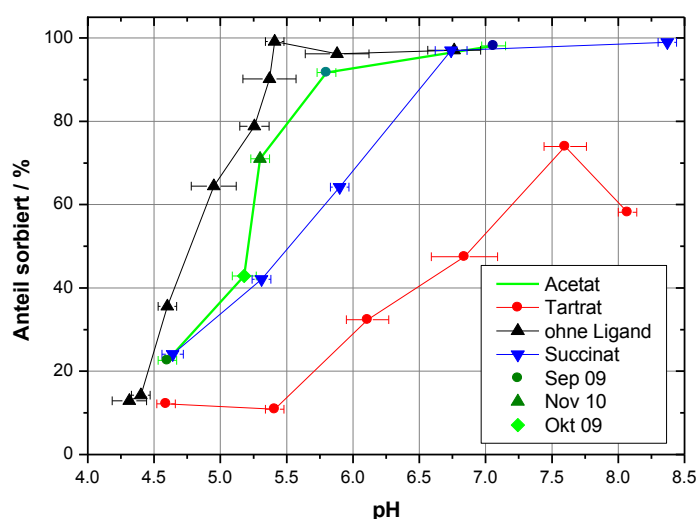


Abbildung 5-12: Anteil sorbierten Urans der EXAFS-Proben in Abhängigkeit vom pH bei Sorption von Uran(VI) (10  $\mu\text{M}$ ) in Gegenwart von Essigsäure (1 mM) bei einer Ionenstärke von 0,01 M.

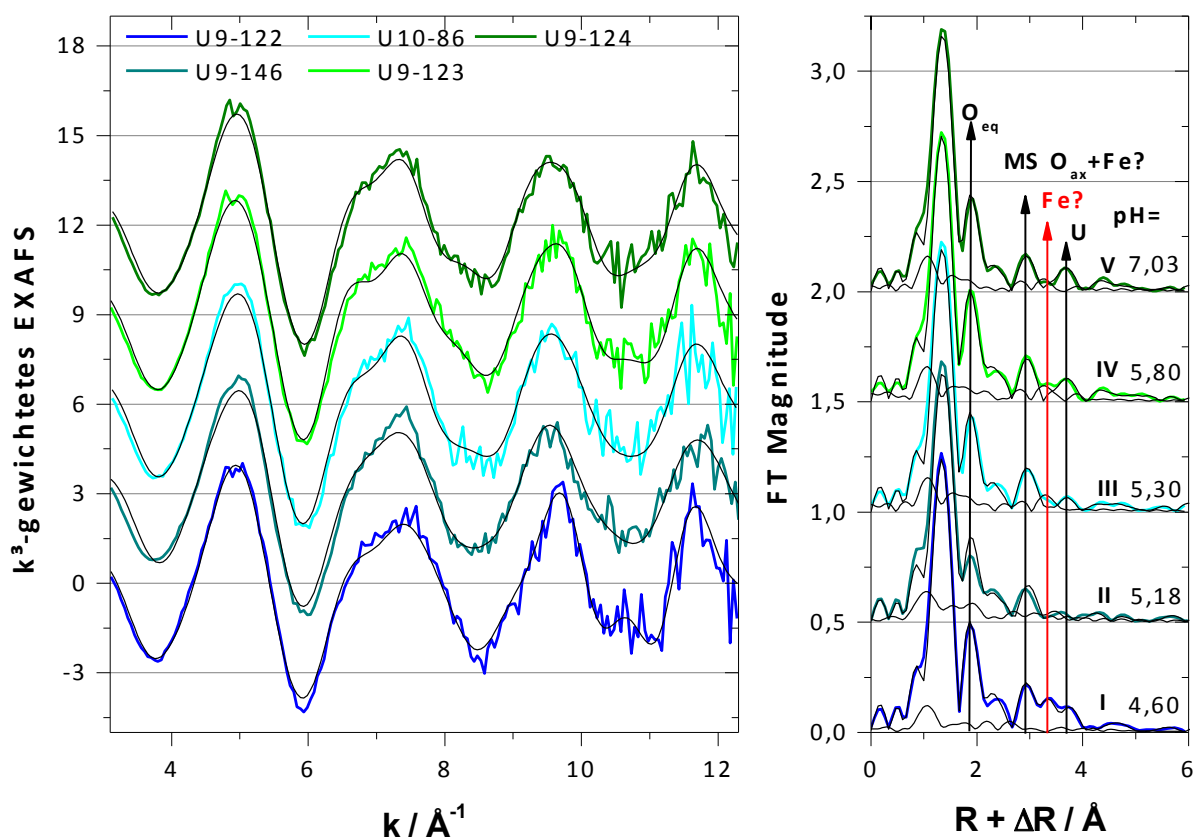


Abbildung 5-13: EXAFS-Spektren (links) und deren Fourier-Transformierte (rechts) bei Sorption von Uran(VI) (10  $\mu\text{M}$ ) an Hämatit (0,3 g/L) in 0,01 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in Anwesenheit von 1 mM Essigsäure sortiert nach dem pH. Das Residual der Anpassung (rechts, schwarze Linien) ist jeweils unter Berücksichtigung von  $O_{ax}$ ,  $MS O_{ax}$ ,  $O_{eq}$ ,  $O_{ap}$ , U und Fe.

Folgende Trends sind mit wachsendem pH festzustellen:

- $r(\text{U}-O_{ax})$  für alle Proben konstant bei  $1,80 \text{ \AA}$
- $r(\text{U}-O_{eq})$  wird geringer ( $2,39 \text{ \AA} \rightarrow 2,36 \text{ \AA}$ ) bei stets sehr hohem  $DW(O_{eq})$
- Abnahme des Eisensignals bei  $r(\text{U}-\text{Fe}) \sim 3,45 \text{ \AA}$
- Zunahme des Uransignals bei  $r(\text{U}-\text{U}) \sim 3,87 \text{ \AA}$
- Unabhängig vom pH verbleibt oft ein Residual bei  $3,4 \text{ \AA}$  im  $R+\Delta R$  Raum

Zusammenfassend sind die Unterschiede zur Sorption in Abwesenheit eines organischen Liganden sehr gering. Die Abnahme des Eisensignals bei  $r(\text{U}-\text{Fe}) \sim 3,45 \text{ \AA}$  und die gleichzeitige Zunahme des Uransignals bei  $r(\text{U}-\text{U}) \sim 3,87 \text{ \AA}$  (Tab. 5-4) deuten auch hier auf den Übergang eines monomeren ES-Sorptionskomplexes zu einem oligomeren ES-Sorptionskomplex hin. Jedoch ist der U-U Abstand mit  $\sim 3,87 \text{ \AA}$  größer als für die Sorption in Abwesenheit des Liganden (Tab. 5-1). Dennoch sollte es sich hier um ein sorbiertes Trimer handeln, da dieses auch die Spezierung in wässriger Lösung dominiert (Abb. 5-2).

Tabelle 5-4: EXAFS-Strukturparameter der Sorptionsproben von Uran(VI) an Hämatit in Anwesenheit von Essigsäure.

Probenname		q	pH	O <sub>ax</sub>		O <sub>eq</sub>		O <sub>ap</sub>		Fe		U	
	Nr.	μmol/m <sup>2</sup>		r	DW	r	DW	r	DW	N	r	N	r
U9-122	I	0,113	4,60	1,796	0,0017	2,387	0,017	2,86	0,004	1,5 1,6	3,458 3,69	1,1	3,92
U9-146	II	0,203	5,18	1,804	0,0023	2,353	0,021	2,86	0,005	0,4	3,45	-	-
U10-86	III	0,433	5,30	1,802	0,0020	2,362	0,018	2,86	0,007	0,7	3,47	0,7	3,87
U9-123	IV	0,457	5,80	1,800	0,0020	2,377	0,016	2,85	0,003	0,7	3,44	1,2	3,90
U9-124	V	0,489	7,06	1,805	0,0022	2,355	0,018	2,85	0,006	0,5	3,45	1,20	3,88

q - Beladung | [r] = Å | [DW] = Å<sup>2</sup> | Alle angegebenen Werte wurden frei variiert. Die Koordinationszahl von O<sub>ax</sub>, O<sub>eq</sub>, und O<sub>ap</sub> wurde bei 2, 5 und 1 festgehalten. Für Eisen und Uran wurde DW auf 0,008 Å<sup>2</sup> gesetzt. MS O<sub>ax</sub> wurde an O<sub>ax</sub> gekoppelt.

Bei einigen Proben ist außerdem ein Signal bei 3,4 Å im R+ΔR Raum erkennbar (Abb. 5-13). Dieses wurde für Probe I einem Eisen bei r(U-Fe) = 3,70 Å zugeordnet. Bei den Proben III, IV und V (Abb. 5-13) bleibt an dieser Stelle ein deutliches Residual zurück. Auch die Proben III, V, VI und VII bei Sorption ohne Liganden (Abb. 5-4) hinterlassen ein Residual an dieser Stelle. In allen Fällen könnte man dieses Signal mit Eisen bei 3,7–3,8 Å anpassen und damit die partielle Bildung eines SCS-Sorptionskomplexes erwarten.

### 5.3.4 Protocatechusäure

Abweichend von den bisher betrachteten Systemen hat die Protocatechusäure kaum einen Einfluss auf die Lage der Sorptionskante. Die Unterschiede zur Sorption in Abwesenheit des Liganden dürften in etwa dem Fehlerbereich der pH-Messung (siehe Fehlerbalken in Abb. 5-14) entsprechen.

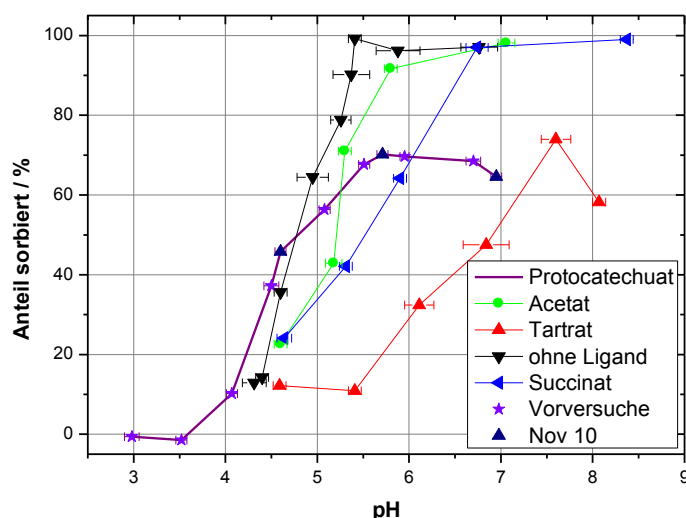


Abbildung 5-14: Anteil sorbierten Urans der EXAFS-Proben in Abhängigkeit vom pH bei Sorption von Uran(VI) (10 μM) in Gegenwart von Protocatechusäure (1 mM) bei einer Ionenstärke von 0,01 M.

Allerdings ist bei hohem pH wie im Falle der Weinsäure festzustellen, dass die Sorption trotz äquivalenter Bedingungen zu den anderen Systemen nicht vollständig erfolgt. Entweder bildet sich in der wässrigen Phase ein Komplex, der eine ungenügende Sorptionsneigung zeigt, oder die Wechselwirkung der Protocatechusäure mit der Oberfläche des Hämatits ist so stark, dass nicht genügend Sorptionsplätze für Uran(VI) vorhanden sind.

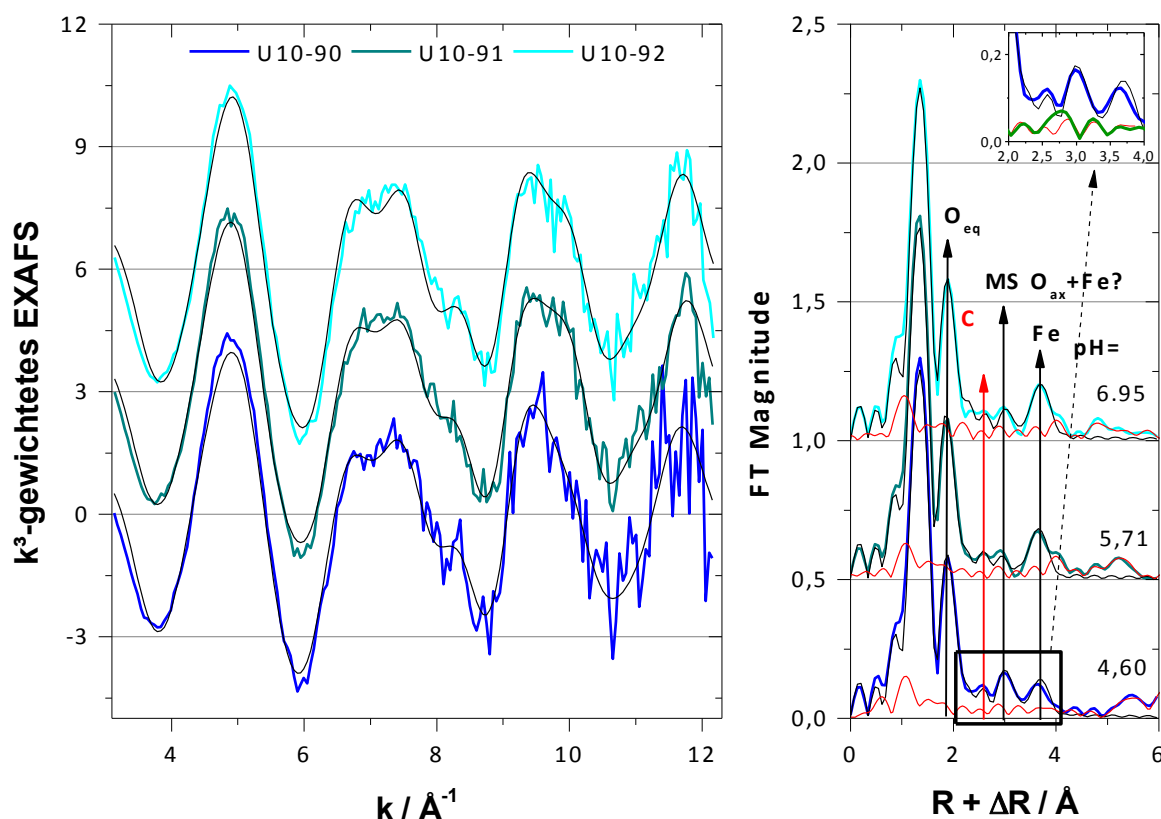


Abbildung 5-15: EXAFS-Spektren (links) und deren Fourier-Transformierte (rechts) bei Sorption von Uran(VI) (10  $\mu\text{M}$ ) an Hämatit (0,3 g/L) in 0,01 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in Anwesenheit von 1 mM Protocatechusäure sortiert nach dem pH. Das Residual der Anpassung mittels *shell-fit* mit Anpassung von Kohlenstoff (rote Linien) und ohne Kohlenstoff (grüne Linie, oben).

Die Sorptionsproben von Uran(VI) an Hämatit in Gegenwart von Protocatechusäure (Abb. 5-15) unterscheiden sich deutlich von den anderen Sorptionssystemen. Bei  $3,7 \text{\AA}$  im  $R + \Delta R$  Raum (Signal „Fe“ der FT in Abb. 5-15) ist schon beim niedrigsten untersuchten pH-Wert ein starkes Signal erkennbar, das mit steigendem pH weiter zunimmt. Es wäre somit möglich, dass Protocatechusäure selektiv die ES-Sorptionsplätze besetzt und Uran(VI) somit auf andere Art und Weise anbinden muss. Des Weiteren ist auch ein zusätzliches Signal bei  $2,6 \text{\AA}$  in der FT (Signal „C“ der FT in Abb. 5-15) erkennbar, welches unabhängig vom pH zu sein scheint, und selbst nach Anpassung von  $\text{O}_{\text{ap}}$  (kleiner Ausschnitt der FT in Abb. 5-15) ein deutliches Residual hinterlässt.

Folgende weitere Trends sind mit wachsendem pH festzustellen:

- $r(\text{U-O}_{\text{ax}})$  für alle Proben konstant bei  $\sim 1,80 \text{ \AA}$
- $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  bleibt nahezu konstant ( $\sim 2,38 \text{ \AA}$ ) bei stets hohem und ebenfalls konstanten  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$
- Konstantes Signal bei  $2,6 \text{ \AA}$  in der FT  $\rightarrow$  Kohlenstoff?
- Abnahme des Eisensignals bei  $r(\text{U-Fe}) \sim 3,5 \text{ \AA}$
- Zunahme des Eisensignals bei  $r(\text{U-Fe}_2) \sim 4,19 \text{ \AA}$  (potentiell auch Uran)

Tabelle 5-5: EXAFS-Strukturparameter der Sorptionsproben von Uran(VI) an Hämatit in Anwesenheit von Protocatechusäure.

Probe		U10-90			U10-91			U10-92		
$q / \mu\text{mol/m}^2$		0,302			0,465			0,428		
pH		4,60			5,71			6,95		
Parameter		N	r	DW	N	r	DW	N	r	DW
Rückstreuer	$\text{O}_{\text{ax}}$	2*	1,802	0,0017	2*	1,794	0,0016	2*	1,802	0,0017
	$\text{O}_{\text{eq}}$	5*	2,389	0,013	5*	2,378	0,0132	5*	2,374	0,0136
	$\text{O}_{\text{ap}}$	1*	2,84	0,004	1*	2,83	0,005	1*	2,87	0,004
	C	1,8	3,24	0,006*	1,3	3,20	0,006*	1,5	3,22	0,006*
	Fe	0,7	3,49	0,008*	0,5	3,57	0,008*	0,3	3,51	0,008*
	Fe <sub>2</sub>	1,1	4,20	0,008*	1,5	4,189	0,008*	1,7	4,199	0,008*

$q$  - Beladung |  $[r] = \text{\AA}$  |  $[\text{DW}] = \text{\AA}^2$  | \* konstant | MS  $\text{O}_{\text{ax}}$  an  $\text{O}_{\text{ax}}$  gekoppelt | Fe<sub>2</sub> beinhaltet ein weiter entferntes Eisen sowie den MS-Pfad  $\text{U-O}_{\text{eq}}\text{-Fe}$ .

Das Vorhandensein des bereits erwähnten Signals bei  $3,7 \text{ \AA}$  in der FT bei pH 4,60 deutet daraufhin, dass es sich bei dem Rückstreuer nicht um Uran, sondern um Eisen handeln dürfte. Auch bleibt das typische und starke Absinken der Intensität des Signals von  $r(\text{U-O}_{\text{eq}})$  aus, welches von der Bildung oligomerer Uran(VI)-Komplexe herrührt. Es ist daher anzunehmen, dass die Protocatechusäure bevorzugt die Sorptionsplätze belegt, die für die Bildung der ES- und auch SCS-Komplexe verantwortlich sind. Dadurch kann Uran(VI) nur noch in Form eines DCS-Komplexes (siehe Abb. 5-16) an die Eisenoberfläche binden. Damit ergibt sich ein deutlich verlängerter U-Fe Abstand von  $4,19 \text{ \AA}$  (Tab. 5-5). Da in allen Spektren auch nach Anpassung von  $\text{O}_{\text{ap}}$  ein Residual bei  $\sim 2,6 \text{ \AA}$  in der FT verbleibt, wird auch Kohlenstoff in den Fit einbezogen. Der dabei angepasste Abstand von  $3,2\text{--}3,3 \text{ \AA}$  (Tab. 5-5) deutet auf eine chelatartige Anbindung von prot an Uran(VI) hin. Wie bereits im Kapitel 5.2.2 dargelegt, wurde das Signal bei  $\sim 2,4 \text{ \AA}$  in der Literatur oft beobachtet und mit Hilfe von C [Bargar 2000], O [Ulrich 2006] oder Cl [Redden 2001] angepasst. Im Sorptionssystem U-prot an Hämatit stellt sich im Speziellen die Frage nach dem Vorhandensein eines apikalen Sauerstoffatoms, der sich in der postulierten Struktur (Abb. 5-16) nicht feststellen lässt. Trotzdem wird zur Anpassung der Struktur  $\text{O}_{\text{ap}}$  in den Fit eingebunden, da C schon bei  $R(\text{U-C}) = 3,22 \text{ \AA}$  in den Fit

festgestellt wurde. Cl als möglicher Rückstreuer erscheint hier nicht sinnvoll, da für Präparation der Proben lediglich  $\text{ClO}_4^-$  verwendet worden ist, und für  $\text{ClO}_4^-$  bisher keine wässrigen U(VI)-Komplexe postuliert worden sind (keine Einträge in der NIST-Datenbank [NIST 1998]).

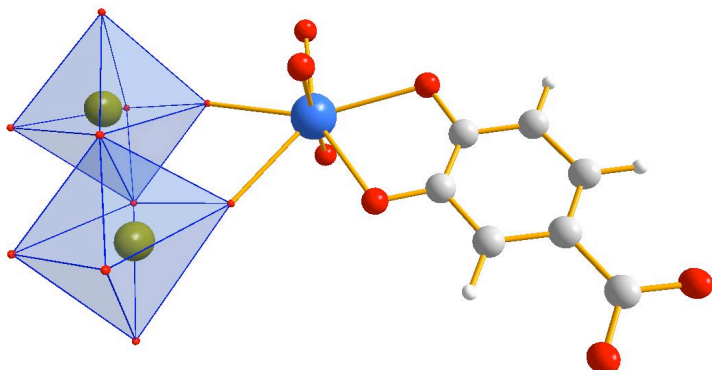


Abbildung 5-16: DCS-Sorptionskomplex von Uran(VI) an Hämatit in Gegenwart von Protocatechusäure.

## 5.4 Zusammenfassung zur Sorption von Uran(VI) an Hämatit

Tabelle 5-6: Zusammenfassung der Strukturdaten und postulierten Sorptionskomplexe von Uran(VI) an Hämatit in An- und Abwesenheit ausgewählter, organischer Säuren.

Ligand	Bei niedrigem pH	Übergang	Bei neutralem pH
Ohne Ligand	ES-Monomer $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,80 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,40 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe} @ 3,45 \text{ \AA}$	SCS- und/oder DCS-Monomer $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,40 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe} @ 3,75 \text{ \AA}$	ES-Trimer $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,80 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,33 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe} @ 3,45 \text{ \AA}$ ; $\text{U} @ 3,82 \text{ \AA}$
Acetat	ES-Monomer $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,80 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,39 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe} @ 3,46 \text{ \AA}$	SCS- und/oder DCS-Monomer $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,40 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe} @ 3,70 \text{ \AA}$	ES-Trimer $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,80 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,36 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe} @ 3,45 \text{ \AA}$ ; $\text{U} @ 3,87 \text{ \AA}$
Bernsteinsäure	Über Liganden verknüpft $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,78 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,40 \text{ \AA}$ ; niedriger DW: $0,007 \text{ \AA}^2$		ES-Trimer $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,80 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,33 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe} @ 3,46 \text{ \AA}$ ; $\text{U} @ 3,88 \text{ \AA}$
Weinsäure	Über Liganden verknüpft $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,78 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,40 \text{ \AA}$ ; niedriger DW: $0,008 \text{ \AA}^2$	Teilweise SCS-Komplex mit $\text{Fe} @ 3,72 \text{ \AA}$	ES-Trimer oder Ligand verknüpftes Trimer $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,80 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,37 \text{ \AA}$ ; $\text{U} @ 3,83 \text{ \AA}$
Protocatechusäure	Mix ES- und DCS-Monomer $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,80 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,40 \text{ \AA}$ ; $\text{C} @ 3,25 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe1} @ 3,50 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe2} @ 4,19 \text{ \AA}$		DCS-Monomer $\text{O}_{\text{ax}} @ 1,80 \text{ \AA}$ ; $\text{O}_{\text{eq}} @ 2,38 \text{ \AA}$ ; $\text{Fe} @ 4,19 \text{ \AA}$ ; $\text{C} @ 3,23 \text{ \AA}$



Grundlegend ist zu beobachten, dass bei niedrigem pH (ca. pH 4–5) monomere Sorptionskomplexe dominieren. Mit zunehmendem pH gehen diese Monomere in polynukleare Spezies über. Dies ist in Übereinstimmung mit der Speziierung von Uran(VI) in wässriger Lösung (Abb. 5-2), nach der zwischen pH 4–6 der monomere Hydroxokomplex  $[\text{UO}_2\text{OH}]^+$  vorliegt und zwischen pH 6–8 der trinukleare Komplex  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$  dominiert.

In Abwesenheit des Liganden und in Anwesenheit von Essigsäure liegt bei niedrigem pH der monomere ES-Komplex vor, der sich durch lange  $\text{O}_{\text{ax}}$  und  $\text{O}_{\text{eq}}$  Abstände von jeweils 1,80 Å bzw. 2,40 Å auszeichnet. Der  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$  ist dabei sehr hoch: 0,018 Å<sup>2</sup>. Er deutet auf eine starke Störung der äquatorialen Schale hin, die mit der Annäherung von Uran(VI) an die Feststoffoberfläche einhergeht. Mit allmählich steigendem pH taucht ein weiteres Signal bei ~3,4 Å in der FT auf. Dieses kann einem SCS-Komplex zugeschrieben werden, der einen U-Fe Abstand von 3,7–3,8 Å zeigt. Allerdings handelt es sich dabei wohl um eine Spezies mit niedriger relativer Konzentration. Im neutralen pH-Bereich wird schließlich ein trinuklearer ES-Komplex sorbiert, der sich durch eine deutlich Verkürzung von  $\text{O}_{\text{eq}}$  auf 2,33 Å (ohne Ligand) bzw. 2,36 Å (Essigsäure) und das Auftauchen einer U-U-Wechselwirkung bei 3,82 Å bzw. 3,87 Å auszeichnet. Der Eisenabstand bei 3,45 Å und der axiale Sauerstoffabstand von 1,80 Å verbleiben. Eine Aussage, ob Essigsäure in den Komplexen an Uran komplexiert, kann nicht mit Sicherheit abgegeben werden. Der unterschiedliche  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstand der Trimere in An- und Abwesenheit von Essigsäure könnte allerdings in diese Richtung interpretiert werden.

Im Kontrast dazu unterscheiden sich die Sorptionskomplexe in Anwesenheit von Bernsteinsäure teilweise deutlich. Bei niedrigem pH wird vermutlich Uran über ein Bernsteinsäuremolekül an der Oberfläche sorbiert. Dies zeigt sich in einem geringeren  $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstand von 2,38 Å und vor allem in einem erheblich niedrigeren DW von 0,007 Å<sup>2</sup> sowie dem Fehlen des Eisens bei einem Abstand von 3,45 Å. Mit Erhöhung des pH wird ebenfalls in Gegenwart der Bernsteinsäure ein trinuklearer Sorptionskomplex gebildet. Die Bildung des scheint erst bei leicht alkalischen pH-Werten (> pH 8) abgeschlossen zu sein, was damit zusammenhängen dürfte, dass die Bernsteinsäure bei pH > 8 größtenteils desorbiert.

Ähnlich gestaltet sich auch die Sorption in Gegenwart der Weinsäure bei niedrigem pH, da auch hier ein sehr niedriger  $\text{DW}(\text{O}_{\text{eq}})$  in Höhe von 0,008 Å<sup>2</sup> festgestellt wird. Allerdings gibt es hier noch zusätzlich ein schwaches Signal bei ~3,4 Å in der FT, welches Eisen bei einem Abstand von 3,72 Å zugeordnet werden kann. Folglich könnte hier zumindest teilweise ein SCS-Komplex gebildet werden. Bei höherem pH ist wiederum eine starke U-U-Wechselwirkung erkennbar und der Uranabstand beträgt 3,82 Å. Allerdings kann hier nicht die typische U-Fe-Wechselwirkung bei ~3,45 Å festgestellt werden. Auch treten keine weiteren Eisenabstände auf. Daher ist es möglich, dass das Trimer, welches aus der wässrigen Lösung bereits bekannt ist, über den Liganden an die Oberfläche bindet.

In Gegenwart der Protocatechusäure sind die ES-Sorptionsplätze wahrscheinlich größtenteils belegt. Dadurch muss Uran(VI) an andere Sorptionsplätze koordinieren. Es bilden sich deshalb schon bei niedrigem pH DCS-Komplexe aus, die durch einen Eisenabstand von 4,19 Å gekennzeichnet sind. Auch der Abstand der äquatorialen Sauerstoffatome bleibt mit 2,38 Å

nahezu konstant. Es scheint daher unwahrscheinlich zu sein, dass polynukleare Spezies gebildet werden.

Alle verwendeten organischen Liganden zeigen aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur einen jeweils anderen Einfluss auf die Bildung der Sorptionskomplexe. Mit Ausnahme der Protocatechusäure verschiebt sich die Sorptionskante in Richtung höherer pH-Werte. Ursache dafür besteht wohl darin, dass durch die organischen Liganden Sorptionsplätze auf der Oberfläche blockiert werden.

Besonders hervorzuheben ist der deutliche Unterschied zwischen Essig- und Bernsteinsäure bei Einsatz als Liganden. Während Essigsäure nur geringen Einfluss auf die Struktur der Komplexe zu haben scheint, führt die Bernsteinsäure zu völlig unterschiedlichen Sorptionskomplexen bei niedrigem pH. Diese zeichnen sich durch einen geringen  $DW(O_{eq})$  aus. Daraus kann geschlossen werden, dass sich Sorptionskomplexe des Typs Oberfläche-Ligand-Uran bilden, bei denen Uran an ein sorbiertes Succinatmolekül sorbiert. Auch Weinsäure bildet höchstwahrscheinlich Sorptionskomplexe von diesem Typ bei niedrigem pH aus. Der grundlegende Unterschied zwischen Wein- und Bernsteinsäure besteht darin, dass die Sorptionskante wesentlich stärker verschoben wird, und zudem in Gegenwart von Weinsäure keine vollständige Sorption selbst bei höherem pH zu beobachten ist. Daher kann angenommen werden, dass sich hier die aus der wässrigen Phase bekannten trimeren Komplexe bilden, die dann nicht vollständig an der Hämatitoberfläche sorbieren. Damit dürfte Weinsäure erheblich zur Mobilisierung von sorbiertem Uran(VI) beitragen.

### 5.5 Ausblick

Die hier durchgeführten Untersuchungen konnten schon in großem Maße dazu beitragen, die Sorption von Uran(VI) an Hämatit in Gegenwart organischer Komplexbildner anhand der Struktur der gebildeten Oberflächensorptionskomplexe besser zu verstehen. Vergleichbar mit den Komplexen in wässriger Lösung wäre es weiterhin von großer Bedeutung herauszufinden, welche Strukturmerkmale der verschiedenen Komplexbildner bestimmte strukturelle Änderungen der Oberflächenkomplexe nach sich ziehen. Besonders interessant wären dabei in erster Linie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Milch- und  $\beta$ -Hydroxyisobuttersäure.

Aber auch der Einfluss des Substrates sollte untersucht werden. Durch gezielte Veränderungen der Präparation von Hämatit dürfte es möglich sein, die spezifische Oberfläche und auch das Mengenverhältnis der unterschiedlichen Oberflächenbindungsstellen zu variieren. Dies könnte jeweils einen signifikanten Einfluss auf das Sorptionsverhalten haben, da sich dadurch die relativen Anteile verschiedener Oberflächenbindungsstellen ändern müssten. Ferner sind neben Hämatit noch weitere Eisenminerale, wie z. B. Ferrihydrit und Goethit, für äquivalente Untersuchungen interessant.

Außerdem sollte die Sorption auch unter Variation der Temperatur untersucht werden, da die Temperatur mit zunehmender Tiefe stark zunimmt und der radioaktive uranhaltige Abfall unabhängig vom Wirtsgestein in größerer Tiefe gelagert werden soll. Die Temperatur kann großen Einfluss auf die Spezierung haben, da Komplexbildungskonstanten temperaturabhängig sind. Dadurch können weitere neue Sorptionskomplexe gebildet werden. Somit ist die Temperatur ein wesentlicher Parameter um realistische und umweltnahe Bedingungen zu simulieren.

## 6 Materialien und Methoden

### 6.1 Materialien

Folgende Tabelle beinhaltet die für diese Arbeit benutzten Chemikalien.

Tabelle 6-1: Verwendete Chemikalien.

Kürzel	Name	Reinheit	Hersteller
3-HBS	3-Hydroxybuttersäure, Natriumsalz	puriss. >99 %	Fluka
ac	Essigsäure 100 %	p.a.	Roth
$\alpha$ HBS	$\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure	rein	Merck
cit	Citronensäure wasserfrei	p.a. 99 %	Roth
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Eisen(III)-nitrat Nonahydrat	z.A.	Merck
for	Natriumformiat	p.a. 99 %	Merck
glyc	Glycolsäure	p.a. 99,5 %	Merck
HCl	Salzsäure 32 %	p.a.	Merck
$\text{HClO}_4$	Perchlorsäure 70 %	p.a.	Merck
$\text{HNO}_3$	Salpetersäure 65 %	p.a.	Roth
lac	DL-Milchsäure	purum 90 %	Fluka
malat	DL-Äpfelsäure	purum 99 %	Merck
malei	Maleinsäure	z.S. >99 %	Merck
malon	Malonsäure	p.a.	Merck
$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Natriumperchlorat Monohydrat	z.A.	Merck
NaOH	Natronlauge 2N	TitriPUR®	Merck
ox	Oxalsäure Dihydrat	puriss. p.a.	Fluka
prop	Propionsäure	puriss. p.a. 99,5 %	Sigma
prot	Protocatechusäure	$\geq 97$ %	Sigma
suc	Bernsteinsäure	p.a.	Merck
tar	DL-Weinsäure	purum 99 %	Fluka
tricarb	Tricarballysäure	puriss. $\geq 99$ %	Fluka

Als primäre Uranquelle wird am Institut Uranylinitrat,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , der Firma Chemapol, Tschechische Republik eingesetzt. Dieses wird im Muffelofen bei 320°C thermisch zersetzt in  $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Das Uran(VI)-oxid wird anschließend in Perchlorsäure aufgelöst und dabei eine Stammlösung mit etwa 100 mM U(VI) in 500 mM  $\text{HClO}_4$  hergestellt. Für die IR-Messungen wurde statt auf  $\text{HClO}_4$  auf HCl zurückgegriffen, da das Perchloration ein starkes IR-Signal zeigt.

Dreifach entionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von 18,2 M $\Omega$ /cm, das mit einem Milli-RO/MilliQ-System (Millipore, Schwalbach, Deutschland) hergestellt wird, wurde für alle Experimente verwendet. Für Experimente unter Inertgas wurde das MilliQ-Wasser für etwa eine Stunde gekocht, um gelöste Kohlensäure zu entfernen.

Der für die Sorptionsexperimente benötigte Hämatit wurde entsprechend der Vorschrift unter 6.2.3 hergestellt.

## 6.2 Methoden

### 6.2.1 Allgemeine Vorgehensweise

Aufgrund der gewünschten Kopplung von UV/VIS- und EXAFS-Spektroskopie muss die Konzentration von Uran möglichst oberhalb von 10 mM liegen. Dies ist zwingend erforderlich für eine brauchbare Datenqualität der EXAFS-Spektroskopie. Als optimal für eine EXAFS-Transmissionsmessung hat sich eine Urankonzentration von 50 mM erwiesen.

Des Weiteren muss der Ligand in möglichst großem Überschuss vorliegen, um einerseits die Uran-Hydrolyse und andererseits das Ausfallen fester Phasen wie Schoepit zu verhindern. Bei den zu untersuchenden Liganden wird die Maximalkonzentration durch die Löslichkeit des Liganden in Wasser beschränkt. Während Essigsäure noch unbegrenzt in Wasser löslich ist, wird für Bernsteinsäure eine Löslichkeit von 0,5 mol/L angegeben. Um Ausfällung der Bernsteinsäure zu vermeiden wurde mit einer Konzentration von 250 mM gearbeitet. Ähnliche Begrenzungen wurden für die weiteren Verbindungen verwendet.

### 6.2.2 Anwendung der Faktorenanalyse

Entsprechend folgendem Schema wurde die FA in dieser Arbeit angewendet:

#### 0. Vorbereitung der Spektren

- Daten als ASCII in x-y Spaltenformat bringen (Tab- oder Leerzeichen getrennt)
- x-Spalte muss ansteigend sein
- gegebenenfalls Basislinienkorrektur durchführen
- Einlesen der Spektren

#### 1. Hauptkomponentenanalyse (PCA, englisch: Principal Component Analysis)

- Erzeugung von Eigenwerten und Eigenvektoren (abstrakte Spektren) aus den Messdaten
- Bestimmung der Anzahl an Hauptkomponenten (Anzahl der zur Reproduktion der Messdaten notwendigen Eigenvektoren)
- Reproduktion der Messdaten durch Linearkombination der abstrakten Spektren der Hauptkomponenten mit ihren Wichtungsfaktoren möglich

### 2. VARIMAX

- Bestimmung der Anzahl unterschiedlicher Komponenten (falls bei PCA noch nicht erfolgt, siehe Abschnitt zur „Komponentenanzahl“ weiter unten)
- VARIMAX liefert qualitative Konzentrationsverteilung
- Festlegung der Anzahl an Komponenten und Erstellung der Konzentrations-testvektoren (siehe dazu Abschnitt „Aufstellung des Konzentrationsprofils für ITT“ weiter unten)

### 3. iterativer Targettest (ITT)

- Bestimmung der relativen Konzentrationen der verschiedenen Spezies

Die Spektren der verschiedenen spektroskopischen Methoden liegen in der Regel schon im x-y-Spaltenformat vor. Jedes Spektrum wird als \*.dat Datei abgespeichert und die Dateien werden durchnummeriert. Für die IR- und UV/VIS-Spektren muss die x-Achse umgekehrt werden. Die EXAFS-Spektren werden als Chi(k) eingelesen.

### Komponentenanzahl

Zur Ermittlung der Anzahl an Komponenten gibt es folgende Möglichkeiten:

- Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Anzahl an Komponenten besteht in der Analyse der Indikatorfunktion (*IND*) [Malinowski 1980]. Zur Berechnung von *IND* wird der reale Fehler, die Anzahl der Spektren und Komponenten herangezogen. Das Minimum von *IND* liefert die Anzahl an Komponenten. Allerdings sind die erhaltenen Werte gerade im Falle der UV/VIS-Spektroskopie sehr hoch. Daher wurde größtenteils darauf verzichtet, auf *IND* zurückzugreifen.
- Die FA liefert für jeden Faktor ein abstraktes Spektrum. Zu berücksichtigen sind nur jene Faktoren, deren abstrakte Darstellungen sichtbar von Null verschieden sind. Am Beispiel des U-ac Systems (IR-Spektroskopie) zeigt Abbildung 6-1 die abstrakten Spektren aller möglichen Komponenten, wobei nur die ersten vier deutlich von Null verschieden sind.
- Die VARIMAX liefert ein qualitatives Konzentrationsprofil. Berücksichtigt werden jene Faktoren, die ein „sinnvolles“ Profil aufweisen. Dazu wird die Anzahl der Komponenten schrittweise um eins verringert bis für alle Komponenten/Faktoren ein „sinnvolles“ Profil erhalten wird. Ein Konzentrationsprofil ist dann als „sinnvoll“ einzustufen, wenn es einen möglichst glatten Verlauf aufweist und keine sprunghaften Änderungen zeigt. Ein durch die VARIMAX berechnetes qualitatives Konzentrationsprofil ist am Beispiel von U-ac in Abbildung 6-2 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass nur die ersten vier Komponenten ein „sinnvolles“ Profil aufweisen. Das Profil von Komponente 5 ist hingegen nicht sinnvoll, da die Konzentration vom ersten zum zweiten und vom neunten zum zehnten Spektrum einen Sprung von Minimum zu Maximum bzw. umgekehrt aufweist.

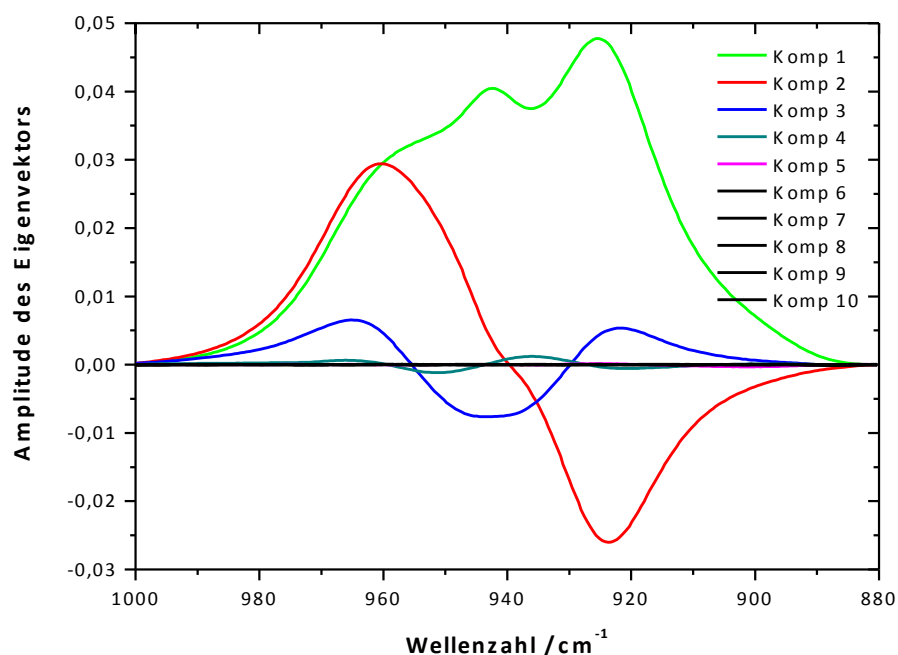


Abbildung 6-1: Abstrakte Spektren aller möglichen Komponenten im System U-ac (IR-Spektroskopie).

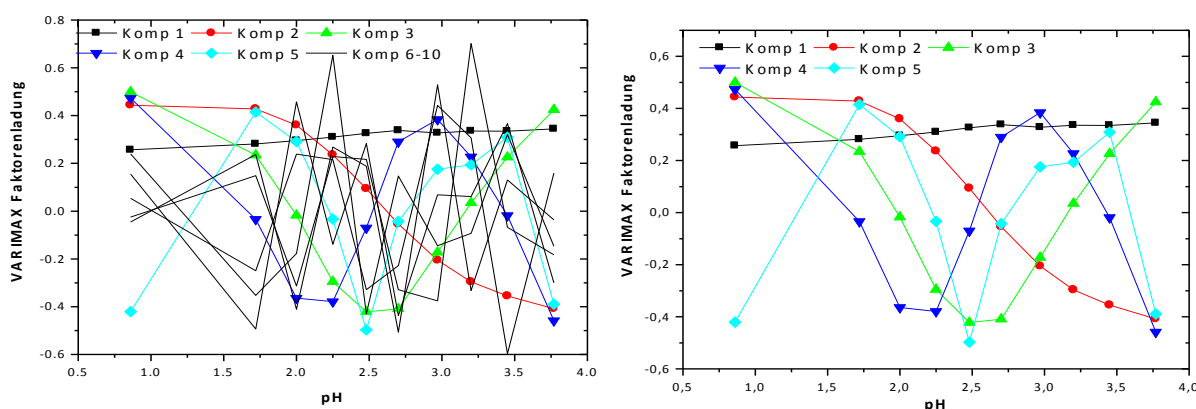


Abbildung 6-2: VARIMAX Faktorenladung unter Berücksichtigung aller Komponenten (links) und nach Einschränkung auf die ersten fünf Komponenten im System U-ac (IR-Spektroskopie).

Naturgemäß ist es von größter Bedeutung, dass die Anzahl an Komponenten richtig festgelegt wird. Würden hier schon Fehler auftreten, so ist das gesamte Ergebnis der FA als fragwürdig anzusehen. Deshalb sollte diesem Punkt immer große Aufmerksamkeit zuteilwerden.

### Aufstellung des Konzentrationsprofils für ITT:

Als Startwerte für den Iterativen Targettest, müssen Konzentrationsvektoren für die einzelnen Komponenten vorgegeben sein. Die Anzahl der vorgegebenen Stützstellen sollte so gering wie möglich sein, damit auch tatsächlich die mathematische Lösung des Problems gefunden wird, und nicht durch zu zahlreiche Vorgaben, die Lösung der ITT zwangsläufig dem vermuteten, thermodynamisch berechneten Verlauf der Spezierung entsprechen muss. Folgende Vorgaben sind als zweckmäßig anzusehen und werden angewendet:

- Der niedrigste pH-Wert wurde in allen Systemen so gewählt, dass das Pentaqua-uranylion zu nahezu 100 % vorliegt. Daraus folgt für Komponente 1, dass der erste Punkt auf 1 festgehalten werden kann. Ab wann das Pentaquaauranylion vernachlässigbar ist, kann aus der VARIMAX abgeleitet werden.
- Für die letzte Komponente (mit steigendem pH) muss unter Umständen abgeschätzt werden, zu wie viel % sie beim höchstem pH vorliegt. In den meisten Systemen sollte es jedoch gelingen den höchsten pH so zu wählen, dass die letzte Komponente dominiert, was daran zu erkennen ist, dass sich die Spektren nur noch sehr geringfügig mit steigendem pH verändern. In seltenen Fällen muss der Wert herangezogen, der sich aus der Speziierungsrechnung mit den verfügbaren Literaturwerten ergibt.
- Für die mittleren Komponenten wird das Maximum der Komponente entsprechend der VARIMAX auf das Spektrum festgelegt, bei dem die VARIMAX Faktorenladung am höchsten ist, und auch bestimmt, in welchen Spektren die jeweilige Komponente vernachlässigbar ist. Durch Auswahl der Option “adjust sum of relative component concentrations to 1 ? (ITT)” ist es dabei unerheblich auf welche Zahl die jeweilige Komponente festgelegt wird.

### 6.2.3 Synthese von Hämatit

2 L einer 2 mM HNO<sub>3</sub>-Lösung werden in einer Glasflasche auf 98°C im Ofen erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden unter starkem Rühren 16,6 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O hinzugegeben. Die Glasflasche wird umgehend in den Ofen zurückgestellt und mit einem Uhrglas abgedeckt. Nach sieben Tagen wird die Glasflasche aus dem Ofen entfernt. Nach dem Erreichen der Zimmertemperatur wird der Inhalt der Flasche zentrifugiert und die wässrige Phase abgenommen. Der zurückgebliebene Feststoff wird anschließend gefriergetrocknet [vgl. Schwertmann 1991]. Zur Charakterisierung wird Röntgendiffraktometrie verwendet und mittels BET die spezifische Oberfläche bestimmt.

### 6.2.4 Spektroskopische Methoden

#### 6.2.4.1 IR-Spektroskopie

Sämtliche IR-Messungen wurden an einem Bruker Vertex 80/v durchgeführt. Uranhaltige Lösungen wurden durch Verdünnung einer 200 mM UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung in HCl hergestellt. Die Zugabe der organischen Säure erfolgte in Form der freien Säure. Zur Einstellung des pH wurden wahlweise Natronlauge (2 M) oder konzentrierte Salzsäure eingesetzt. Es wurden jeweils 3 Lösungen mit gleichem pH und für die ligandhaltigen Lösungen auch gleicher Ligandkonzentration hergestellt:

- Wasser
- Ligand (gelöst in Wasser)
- Ligand + Uran (gelöst in Wasser)



Zur Untersuchung der Komplexbildung mittels IR, wurden folgende Spektren gegeneinander aufgenommen:

- Ligand gegen Wasser
- Ligand + Uran gegen Wasser
- Ligand + Uran gegen Ligand

Die maximal akzeptierte Abweichung des pH-Wertes lag bei 0,05. Die Spektren wurden mittels der Opus-Software gemittelt und voneinander abgezogen. Im Falle der Anwendung der FA wurde eine weitere Untergrundkorrektur der Spektren im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung der Uranyleinheit ( $700\text{ cm}^{-1}$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) vorgenommen. Dazu wurde ein Polynomzug bestehend aus einem Polynom dritten Grades im Bereich vor der Absorptionsbande, einer linearen Funktion unter der Absorptionsbande und wiederum ein Polynom dritten Grades im Bereich nach der Absorptionsbande benutzt.

Tabelle 6-2 zeigt welche Konzentrationen (Uran und Ligand) verwendet worden sind, in welchem pH-Bereich Proben hergestellt worden sind und wie viele Proben gemessen worden sind.

Tabelle 6-2: Zusammensetzung IR-Proben.

Ligand	[U] / mM	[Lig] / mM	pH	Proben
ac	50	1000	0,86 – 3,77	10
$\alpha$ HIBS	10	250	2,01 – 5,96	4
for	50	1000	1,29 – 4,53	6
malei	40	250	0,45; 2,36; 4,39	3
ox	20	21; 42; 70	2,5; 3; 4	3
ox	50	1000	7	1
suc	20	250	0,67 – 4,00	8
tar	50	250	1,85 – 7,4	4
tricarb	10	150; 150; 200	1,03; 2,88; 3,62	3

#### 6.2.4.2 UV/VIS-Spektroskopie

Die Proben wurden wahlweise aus einer 100 mM  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung in 500 mM  $\text{HClO}_4$ , durch Auflösen von  $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Zugabe des organischen Liganden erfolgte in Form der freien Säure. Zur Einstellung des pH Wertes wurden NaOH und  $\text{HClO}_4$  verwendet. UV/VIS-Spektren wurden an einem Cary 5g Spektrometer der Firma Varian im Zweistrahlbetrieb aufgenommen. Die Vergleichsküvette (10 mm-Quarzglas) wurde dabei jeweils mit MilliQ-Wasser gefüllt. Vor jeder Messserie wurde die Messküvette (in der Regel 10 mm Quarzglas) ebenfalls mit MilliQ-Wasser befüllt und so eine Basislinie aufgenommen, die dann von jedem Spektrum abgezogen wurde. Die Spektren der uranhaltigen Lösungen wurden- sofern nicht anders angegeben- in einem großen Bereich von 700 nm bis

350 nm, einer Schrittweite von 0,25 nm sowie einer Messzeit von 100 ms aufgenommen. Je nach Serie kamen folgende Ansätze zur Untergrundkorrektur zum Einsatz:

- Korrektur durch Abzug des Mittelwertes der Absorption von 700–690 nm (MW)
- Korrektur durch Untergrundfunktion im Bereich zwischen 700–ca. 540 nm (UF)
- Korrektur der Spektren auf gleiche Konzentration durch Berücksichtigung der zugegebenen Volumina (V)

In Tabelle 6-3 sind die mittels UV/VIS gemessenen Serien, der maximale pH der jeweiligen Serie, die Uran- und Ligandkonzentration sowie die Korrekturmethode aufgelistet.

Tabelle 6-3: Messparameter der UV/VIS-Serien (pH-Titrationen) von Uran(VI) und Eisen(III).

Ligand		Max pH	[U]	[Lig]	Kor
3-HBS	3-Hydroxybuttersäure (26.04.11)	3,74	10	200	MW / V
ac	Essigsäure (12.07.10)	3,83	50	1000	UF
$\alpha$ HBS	$\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (24.05.11)	6,81	10	250	UF
cit	Citronensäure (01.02.11)	7,26	20	250	MW
for	Ameisensäure (13.05.11)	4,55	10	1000	MW
gly	Glycolsäure (27.05.11)	6,31	10	50	MW
lac	DL-Milchsäure (26.04.10)	6,91	10	500	MW / V
malat	DL-Äpfelsäure (21.04.10)	6,96	10	250	MW / V
malei	Maleinsäure (27.01.11)	5,39	10	250	UF
malon	Malonsäure (30.03.09)	3,49	10	200	MW / V
	Malonsäure (14.01.1)_hohe pH	5,61	10	200	MW
ox	Oxalsäure (14.02.11) Ligand	konst 2,5	5	vari.	UF / V
	Oxalsäure (14.02.11)	8,39	10	180	UF
prop	Propionsäure (26.01.11)	4,22	10	500	UF
suc	Bernsteinsäure (11.03.11)	4,69	10	250	MW
tar	DL-Weinsäure (18.01.11) – 2 mm	6,95	50	250	UF
tricarb	Tricarballoylsäure (01.12.10)	5,15	10	150	UF
Ligand		Max pH	[Fe]	[Lig]	Kor
ac	Essigsäure (19.02.09)	5,02	10	1000	keine
	Essigsäure hohe pH (17.02.09)	5,02	10	1000	MW
prot	Protocatechusäure (28.01.09+10.02.09)	12	0,25	2,5	keine
	Alterung Fe-prot	8	0,5	5	keine
suc	Bernsteinsäure 1Monat gealtert (16.10.08)	2,28	10	250	MW
	Bernsteinsäure (02.06.09)	2,40	10	250	keine
	Alterung	1,69	10	250	750→0
tar	Weinsäure (02.03.10)	6,96	5	15	MW
	Batchversuche mit Weinsäure im Dunkeln (Sep 09)	6-7	0,5	10	MW

### UV/VIS-Spektren von pH-Serien

Im Folgenden sind die UV/VIS-Spektren dargestellt, auf die im Hauptteil der Arbeit verwiesen wird, und die lediglich als Rohdaten für die FA dienen.

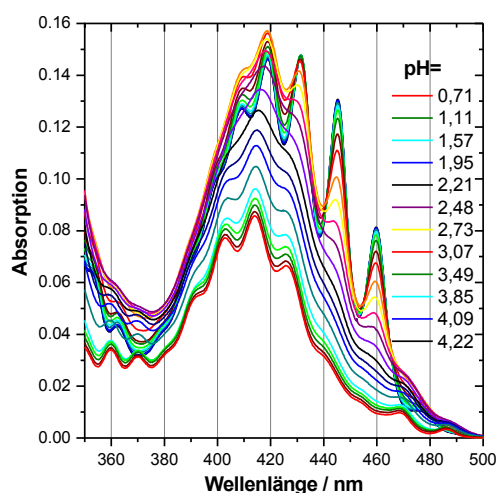


Abbildung 6-3: UV/VIS-Spektren im System U-prop.

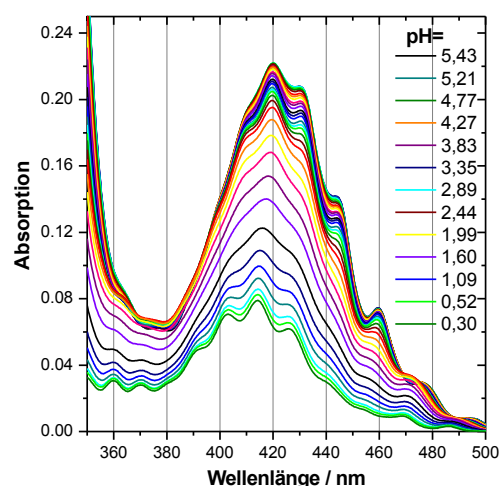


Abbildung 6-6: UV/VIS-Spektren im System U-tricarb.

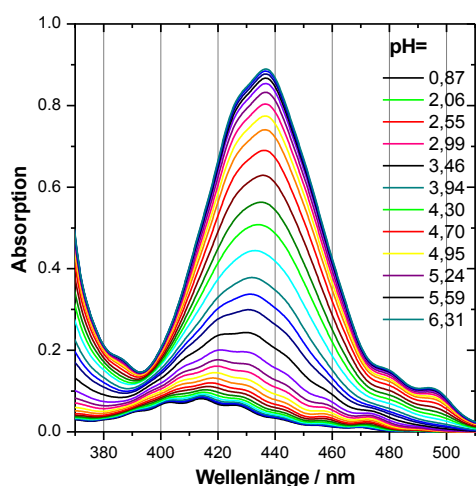


Abbildung 6-4: UV/VIS-Spektren im System U-glyc.

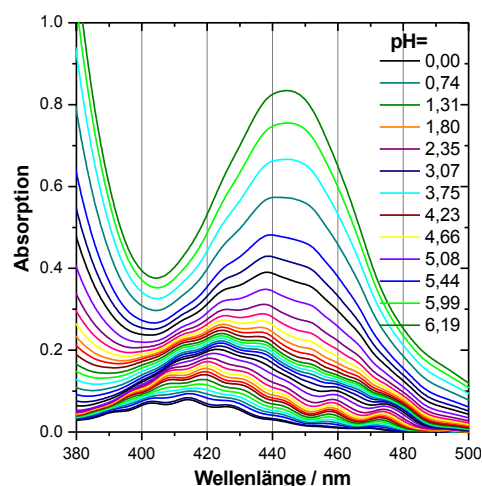


Abbildung 6-7: UV/VIS-Spektren im System U- $\alpha$ HIBS.

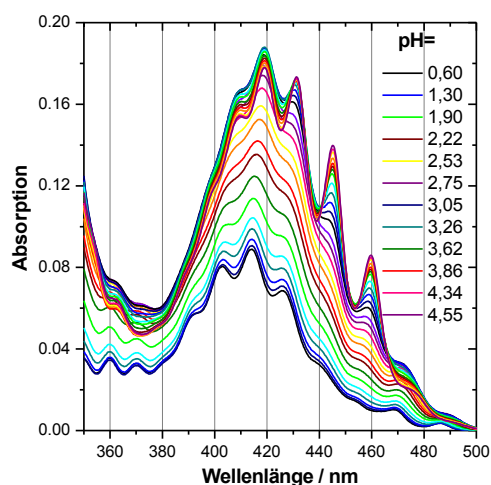


Abbildung 6-5: UV/VIS-Spektren im System U-3HBS.

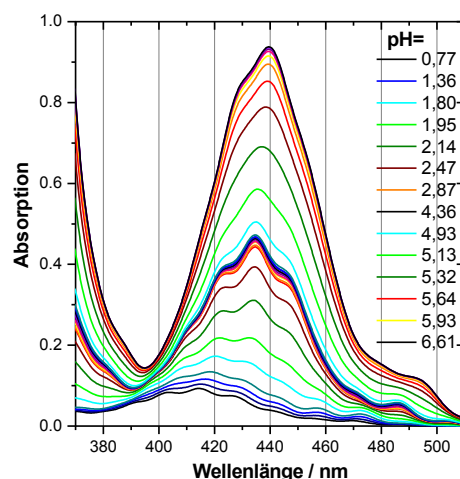


Abbildung 6-8: UV/VIS-Spektren im System U-malat.

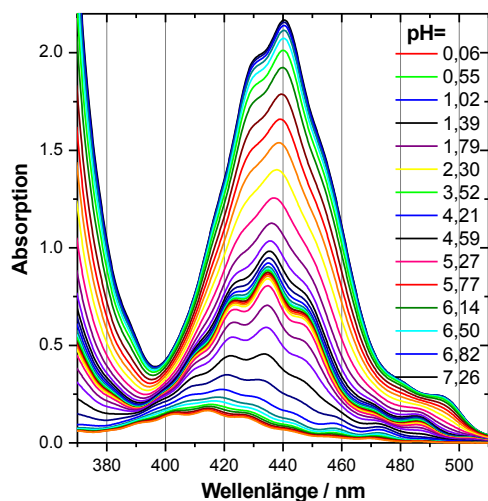


Abbildung 6-9: UV/VIS-Spektren im System U-cit.

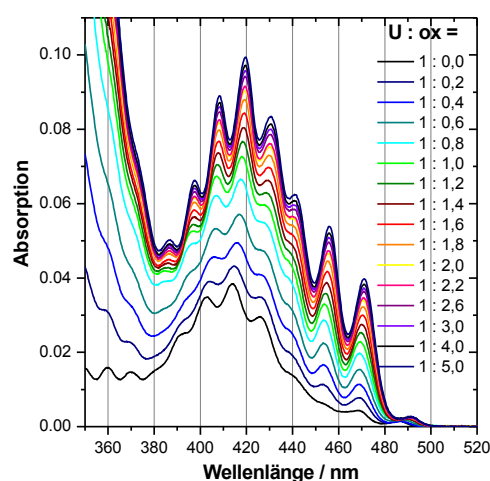


Abbildung 6-10: UV/VIS-Spektren im System U-ox bei Ligandtitration.

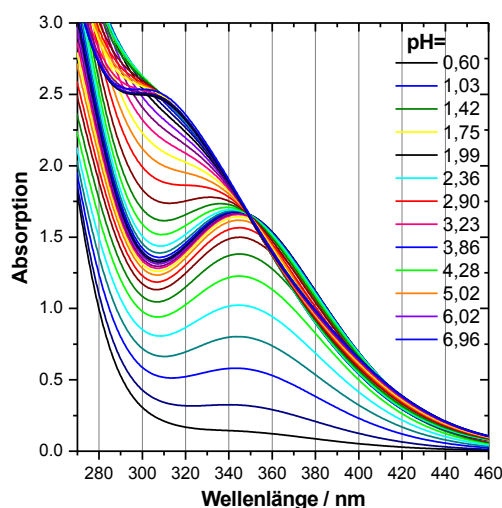


Abbildung 6-11: UV/VIS-Spektren im System Fe-tar.

### 6.2.4.3 EXAFS-Spektroskopie

EXAFS-Messungen wurden an der Rossendorf-Beamline (ROBL) an der Europäischen Synchrotron-Strahlungsanlage (ESRF) in Grenoble, Frankreich, durchgeführt. Flüssige Uranproben wurden in das Flüssigkeitsreservoir einer PE-Tropfpipette eingeschlossen und an einem 8-fach Probenhalter befestigt. In den meisten Fällen erfolgte die Messung dieser Proben im Sinne einer Transmissionsmessung, bei niedrigen Urankonzentrationen wurde zusätzlich das Fluoreszenzsignal bei Raumtemperatur aufgenommen. Uranhaltige Sorptionsproben wurden in einem speziellen Probenträger eingeschlossen und umgehend nach der Herstellung in flüssigem Stickstoff schockgefroren. Beim weiteren Transport der Proben wurde darauf geachtet, dass diese gefroren blieben. Die Messung erfolgte in Grenoble in einem He-Cryostaten bei einer Temperatur  $< 15$  K. Dabei wurde stets das Fluoreszenzsignal mit einem 13-Element Germanium-Detektor aufgenommen.

Bei den Eisenproben konnte aufgrund der deutlich niedriger liegenden K-Kante des Eisens (7112 eV) gegenüber der Uran  $L_{III}$ -Kante (17166 eV) lediglich die Fluoreszenz der Proben herangezogen werden, da bei dieser niedrigen Energie viele Materialien, z. B. Kunststoff des Probenhalters und auch die Probenmatrix selbst, deutlich weniger transparent sind und somit selbst geringe Schichtdicken des Materials das Signal zu stark abschwächen. Folgende Flüssigproben wurden hergestellt und gemessen:

Tabelle 6-4: Flüssigproben EXAFS.

Ligand	[U] / mM	[Lig] / mM	pH	Proben
3-HBS	20; 50	500	2,51; 4,55	2
ac	50	1000	0,5–3,77	14
cit	50	500	2,5; 4; 7	3
for	50	1000	0; 2,0; 3,0; 4,5	4
lac	50	500	1,6–7,0	6
malat	20; 50; 50	500	2; 4; 7	3
malei	20; 50	250	2,48; 5,06	2
malon	50	500	1,6; 2,5; 3,5	3
ox	50	100; 55; 500	2; 3; 4	3
prop	20; 50	500	2,66; 4,02	2
suc	20	250	0,86–4,46	8
tar	50; 10	250; 500	0,27–6,59; 1,81	7; 1
tricarb	20	125; 250	4,66; 4,65	2

### **Vorgehensweise beim *shell-fit* der EXAFS-Spektren**

Bei den U- $L_{III}$ -Spektren werden grundlegend immer folgende drei Schalen verwendet  $O_{ax}$ , MS  $O_{ax}$  und  $O_{eq}$ . Neben diesen erwähnten Rückstreuern werden abhängig vom System weitere SS-, wie z. B. C und U, und MS-Pfade in den *shell-fit* einbezogen. Die SS-Pfade sind dabei jeweils unabhängig von weiteren Streupfaden und müssen hier nicht gesondert diskutiert werden. Für die in der Arbeit verwendeten MS-Pfade ist es jedoch wichtig, hier genau aufzuzeigen, wie diese in den *shell-fit* eingebunden worden sind.

#### **MS-Pfade bei U(VI)**

Für MS  $O_{ax}$  wird nur der vierbeinige MS-Pfad  $U-O_{ax,1}-U-O_{ax,2}-U$  berücksichtigt. Die übrigen 4-beinigen MS-Pfade zu genau einem axialen Sauerstoffatom, wie z. B.  $U-O_{ax,1}-U-O_{ax,1}-U$  und die 3-beinigen MS-Pfade, wie z. B.  $U-O_{ax,1}-O_{ax,2}-U$  werden ignoriert, da sich diese teilweise gegenseitig auslöschen. MS  $O_{ax}$  ist weiterhin vollständig von  $O_{ax}$  abhängig. Dabei gilt:

- $N(MS\ O_{ax}) = N(O_{ax})$
- $r(MS\ O_{ax}) = 2 \cdot r(O_{ax})$
- $DW(MS\ O_{ax}) = 2 \cdot DW(O_{ax})$

Bei einigen Systemen (U-ac, U-suc, U-prop, U-tricarb und U- $\beta$ HBS) muss auch der distale Kohlenstoff,  $C_{\text{dis}}$ , berücksichtigt werden. Dabei ist der 3-beinige MS-Pfad (U-C- $C_{\text{dis}}$ -U) teilweise vom Carboxykohlenstoff abhängig. Die Strukturparameter des SS-Pfades und des 4-beinigen MS-Pfades von  $C_{\text{dis}}$  (U-C- $C_{\text{dis}}$ -C-U) (Abb. 6-12) hängen vollständig vom 3-beinigen MS-Pfad ab. In der folgenden Tabelle 6-5 sind die Parameter zusammenfassend dargestellt:

Tabelle 6-5: Parameter für den *shell-fit* von  $C_{\text{dis}}$ .

Pfad	N	r	DW
MS $C_{\text{dis},3\text{-beinig}}$	$2 \cdot N(\text{C})$	frei	frei
SS $C_{\text{dis}}$	$N(\text{C})$	/	/
MS $C_{\text{dis},4\text{-beinig}}$	$N(\text{C})$	/	/

/ an Parameter des vorherigen Rückstreuers gekoppelt.

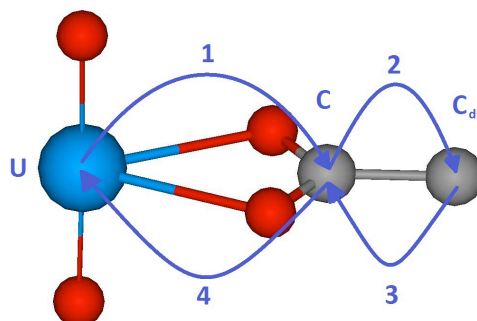


Abbildung 6-12: 4-beiniger MS-Pfad von  $C_{\text{dis}}$  (U-C- $C_{\text{dis}}$ -C-U). (hellblau- U; rot- O; grau- C.)

Bei den Systemen U-malon, U-malei und U-ox wurde der distale Sauerstoff der Carboxygruppe  $O_{\text{dis}}$  berücksichtigt. In der Arbeit wird dabei unter  $O_{\text{dis}}$  immer die Gesamtheit der auftretenden 3-beinigen (z. B. U- $O_{\text{eq}}$ - $O_{\text{dis}}$ -U) (Abb. 6-13) und 4-beinigen (z. B. U- $O_{\text{eq}}$ - $O_{\text{dis}}$ - $O_{\text{eq}}$ -U) MS-Pfade sowie des SS-Pfades verstanden. In Abweichung davon liefen die MS-Pfade im System U-ox aufgrund des geänderten Bindungswinkels des 5-Ringe Chelatkomplexes über Kohlenstoff statt  $O_{\text{eq}}$ . In Tabelle 6-6 sind die Parameter dargestellt, die beim *shell-fit* Verwendung finden:

Tabelle 6-6: Parameter für den *shell-fit* von  $O_{\text{dis}}$ .

Pfad	N	r	DW
SS $O_{\text{dis}}$	$N(\text{C})$	frei	frei
MS $O_{\text{dis},3\text{-beinig}}$	$2 \cdot N(\text{C})$	/	/
MS $O_{\text{dis},4\text{-beinig}}$	$N(\text{C})$	/	/

/ an Parameter des vorherigen Rückstreuers gekoppelt.

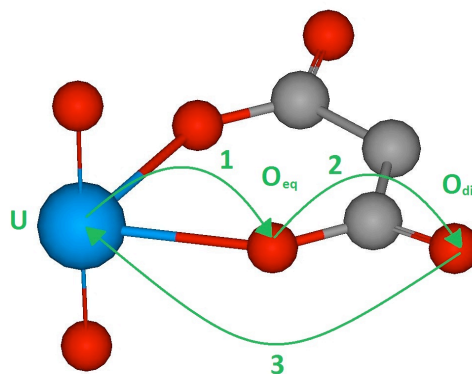


Abbildung 6-13: 3-beiniger MS-Pfad von  $O_{\text{dis}}$  (U- $O_{\text{eq}}$ - $O_{\text{dis}}$ -U). (hellblau- U; rot- O; grau- C.)

Für die Eisenspektren an der K-Kante sollen hier auch nur die MS-Pfade näher erläutert werden. In welcher Art und Weise die SS-Pfade Berücksichtigung fanden, ist aus den jeweiligen Tabellen mit den Strukturparametern zu entnehmen.

### MS-Pfade bei Eisen(III)

Bei den EXAFS-Spektren von Eisen(III) sind die MS-Pfade der Sauerstoffatome, die MS-Pfade des Carboxykohlenstoffs und die MS-Pfade des distalen Kohlenstoffs zu berücksichtigen.

Der MS-Pfad der Sauerstoffatome beinhaltet den 3-beinigen Pfad Fe-O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>-Fe und den 4-beinigen Pfad Fe-O<sub>1</sub>-Fe-O<sub>2</sub>-Fe (Abb. 6-14). O<sub>1</sub> und O<sub>2</sub> sind dabei jeweils sich gegenüberliegende Sauerstoffatome des Eisenoktaeders. O<sub>1</sub>-Fe-O<sub>2</sub> ist annähernd linear. Die verwendeten Parameter von MS O sind in Tabelle 6-7 aufgelistet.

Tabelle 6-7: Parameter für den *shell-fit* von MS O.

Pfad	N	r	DW
MS O <sub>4-beinig</sub>	6*	2·r(O)	2·DW(O)
MS O <sub>3-beinig</sub>	12*	frei	/

\* konstant | / an Parameter des vorherigen Rückstreuers gekoppelt.

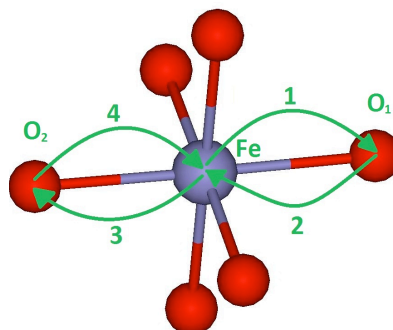


Abbildung 6-14: 4-beiniger MS-Pfad von O (Fe-O<sub>1</sub>-Fe-O<sub>2</sub>-Fe). (violett- Fe; rot- O.)

Die MS-Pfade über den Sauerstoff zum Carboxykohlenstoff, wie z. B. Fe-O-C-Fe (Abb. 6-15, grün), und zum distalen Kohlenstoff, wie z. B. Fe-O-C<sub>dis</sub>-O-Fe (Abb. 6-15, orange), sind im Falle der Systeme Fe-ac und Fe-suc zu berücksichtigen. Die Parameter für diese Pfade sind in den jeweiligen Fits genau ersichtlich und müssen hier nicht wiederholt werden.

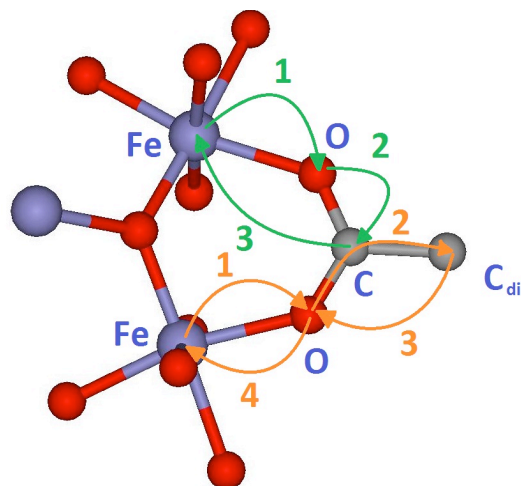


Abbildung 6-15: MS-Pfade von C (Fe-O-C-Fe) und C<sub>dis</sub> (Fe-O-C<sub>dis</sub>-O-Fe). (violett- Fe; rot- O; grau- C.)

### FEFF-Modelle

Von entscheidender Bedeutung für das Gelingen des *shell-fits* ist das verwendete FEFF-Modell. Schlechte Modelle können dazu führen, dass der *shell-fit* größere Residuals hinterlässt und schwache Rückstreuer nicht angepasst werden können.

Tabelle 6-8 zeigt welche FEFF-Modelle für die Komplexe in wässriger Lösung verwendet worden sind.



Tabelle 6-8: Benutzte FEFF-Modelle für Komplexe in wässriger Lösung.

Metall	Ligand	Modell
Uran	ac	I (Abb. 6-16)
	for	$\text{UO}_2\text{for}_2^0$
	malon	$\text{UO}_2\text{malon}_2^{2-}$ (Abb. 3-70)
	malei	$\text{UO}_2\text{malon}_2^{2-}$ (Abb. 3-70)
	tar*	$\text{UO}_2\text{malon}_2^{2-}$ (Abb. 3-70); DFT Dimer (Abb. 3-72); DFT Trimer (Abb. 3-71)
	suc	I (Abb. 6-16)
	prop	I (Abb. 6-16)
	tricarb	I (Abb. 6-16)
	$\beta\text{HBS}$	I (Abb. 6-16)
	lac*	$\text{UO}_2\text{malon}_2^{2-}$ (Abb. 3-70); DFT Dimer (Abb. 3-72); DFT Trimer (Abb. 3-71)
	malat*	$\text{UO}_2\text{malon}_2^{2-}$ (Abb. 3-70); DFT Dimer (Abb. 3-72); DFT Trimer (Abb. 3-71)
	cit*	$\text{UO}_2\text{malon}_2^{2-}$ (Abb. 3-70); DFT Dimer (Abb. 3-72); DFT Trimer (Abb. 3-71)
Fe	ac/suc	Kristallstruktur Shova et al. (1998) (Abb. 4-1)
	tar	II (Abb. 6-17)

\* Aufgrund der großen Unterschiede der oligonuklearen Spezies wurde für jede Spezies ein FEFF-Modell verwendet.

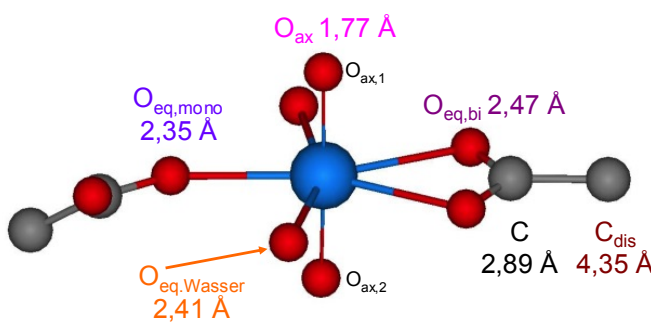


Abbildung 6-16: FEFF-Modell I: Mono- und bidentate Koordination von Carbonsäuren an Uran(VI). (hellblau- U; rot- O; grau- C.)

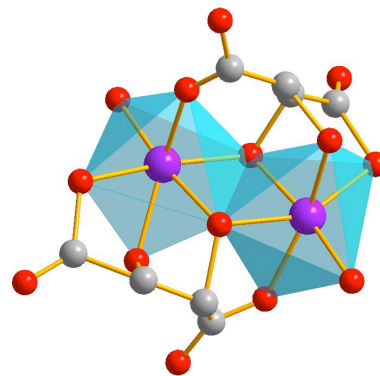


Abbildung 6-17: FEFF-Modell II: Dimer von Fe-tar. (violett- Fe; rot- O; grau- C.)

Das FEFF-Modell für die Sorptionsproben basierte auf dem dreikernigen ES-Sorptionskomplex (Abb. 5-6, rechts). Um dieses FEFF-Modell universell einsetzbar zu machen, wurden noch folgende drei Atome hinzugefügt:

- Eisen bei  $3,74 \text{ \AA}$  zur Modellierung des SCS-Sorptionkomplexes
- Eisen bei  $4,19 \text{ \AA}$  zur Modellierung des DCS-Sorptionkomplexes
- Kohlenstoff bei  $2,88 \text{ \AA}$  zur Modellierung von bidentat koordiniertem Kohlenstoff



Lediglich für das Sorptionssystem in Anwesenheit der Protocatechusäure wurde ein weiteres FEFF-Modell verwendet. Für dieses System basierte das FEFF Modell auf einem monomeren DCS-Komplex entsprechend Abb. 5-16.

Zur Erzeugung der FEFF-Modelle wurde eine \*.mol-Datei mithilfe der Software Builder (Molecular Arts Corporation, Anaheim, CA, USA) erstellt. Diese \*.mol-Datei enthält die xyz-Koordinaten der einzelnen Atome. Diese Koordinaten werden in die Datei feff.inp kopiert. Die Software FEFF 8.2 [Ankudinov 1998] erzeugt die für den *shell-fit* benötigten Dateien.

### EXAFS-Spektren von pH-Serien

Im Folgenden sind die EXAFS-Spektren der Serien dargestellt, auf die im Hauptteil der Arbeit verwiesen wird, und die lediglich als Rohdaten für die FA dienen.

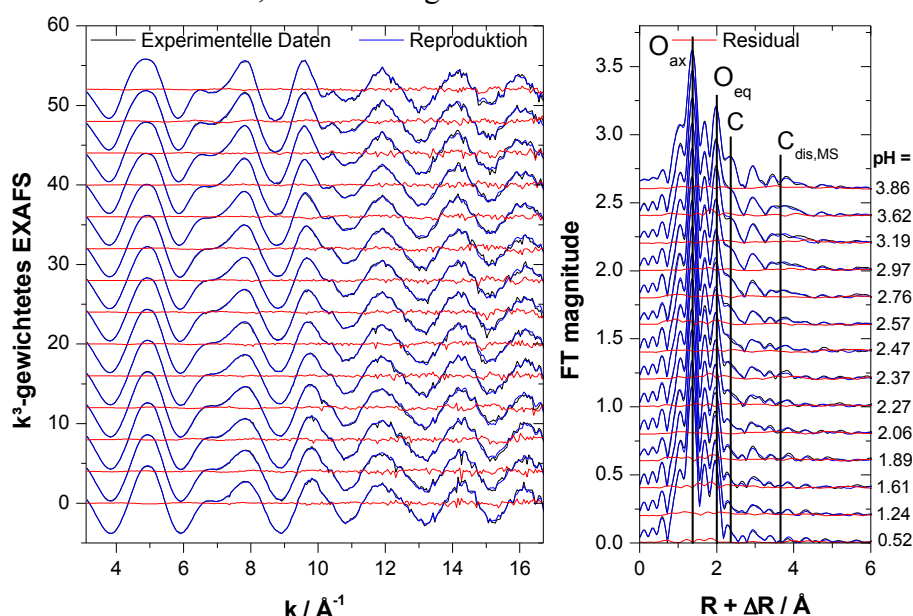


Abbildung 6-18: EXAFS-Spektren im System U-ac (links) und die dazugehörigen Fourier Transformaten (rechts): Experimentelle Daten, abstrakte Reproduktion mittels ITFA unter Nutzung von 3 Komponenten und das Residual.

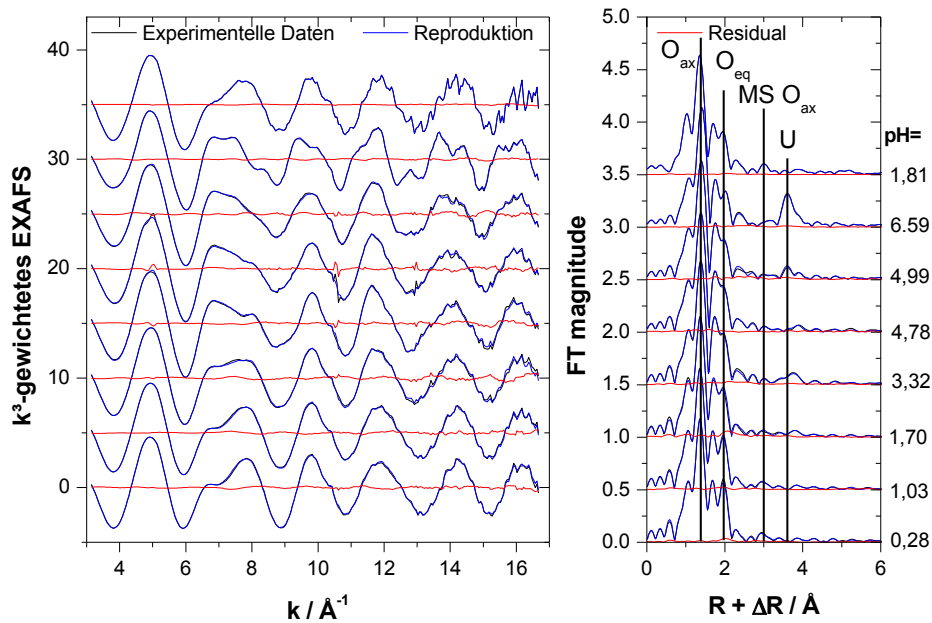


Abbildung 6-19: EXAFS-Spektren im System U-tar (links) und die dazugehörigen Fourier Transformaten (rechts): Experimentelle Daten, abstrakte Reproduktion mittels ITFA unter Nutzung von 4 Komponenten und das Residual.

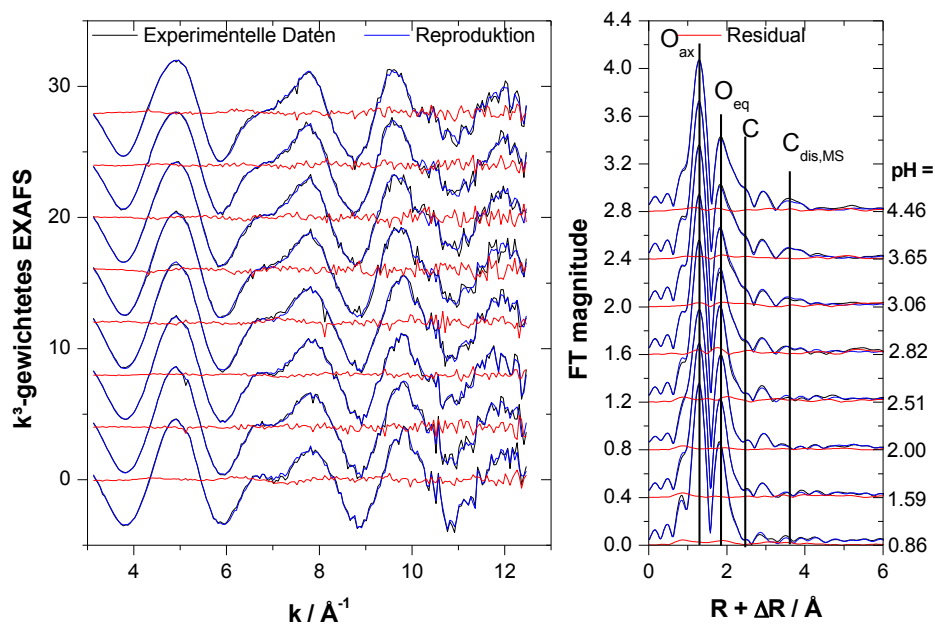


Abbildung 6-20: EXAFS-Spektren im System U-suc (links) und die dazugehörigen Fourier Transformaten (rechts): Experimentelle Daten, abstrakte Reproduktion mittels ITFA unter Nutzung von 3 Komponenten und das Residual.

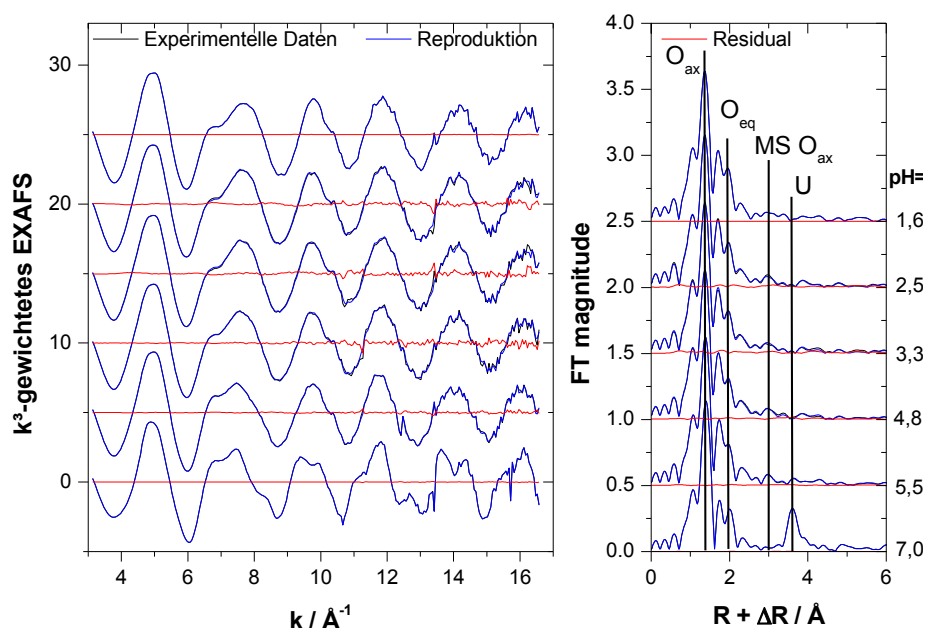


Abbildung 6-21: EXAFS-Spektren im System U-lac (links) und die dazugehörigen Fourier Transformaten (rechts): Experimentelle Daten, abstrakte Reproduktion mittels ITFA unter Nutzung von 4 Komponenten und das Residual.

## 6.2.5 Sorptionsproben

### EXAFS-Proben:

Unter Rühren (Magnetrührstäbchen) werden innerhalb einer Inertgasbox ( $N_2$ ) 150 mg Hämatit in ein PP-Gefäß mit 470–490 mL MilliQ-Wasser suspendiert. Nach Zugabe der nötigen Menge  $NaClO_4$ , um eine Konzentration von 10 mM zu erreichen, wird der pH-Wert grob ( $\pm 0,15$ ) auf den Ziel-pH eingestellt. Anschließend erfolgt die Zugabe des Liganden, um in den meisten Fällen eine Ligandkonzentration von 1 mM zu erreichen. Danach wird der pH erneut auf den Ziel-pH korrigiert. Nach 24 h Equilibrierung erfolgt die Uranzugabe. Es werden dabei 5 mL einer 1 mM Stammlösung zugegeben, um eine Initialkonzentration von 10  $\mu M$  zu gewährleisten. Anschließend wird auf 500 mL aufgefüllt. Der pH-Wert (akzeptierte Abweichung  $\pm 0,05$ ) wird mehrfach kontrolliert und gegebenenfalls nachjustiert. Nach einer Sorptionszeit von 48 h wird das Rührsystem abgeschaltet, damit sich der Hämatit absetzen kann. Die überstehende Lösung wird abgesaugt und der Rückstand ( $< 20$  mL) wird ultrazentrifugiert (45 min bei 30000 RPM). Anschließend wird das Zentrifugat abdekantiert und der Hämatitschlamm („wet paste“) gleichmäßig in das geeignete Probengefäß SH 01 B gestrichen. Mittels Captonband wird die Oberseite der Probenküvette zugeklebt und die Probenküvette in den Träger eingeschnappt. Der Träger (aus PE) wird dann mittels eines Lötkolbens hitzeversiegelt. Anschließend wird der verschlossene Träger in flüssigem Stickstoff schockgefroren und bis zur Messung in einem Spezialbehälter unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt.

Tabelle 6-9: EXAFS-Sorptionsproben.

Ligand	Probe	Nr.	Messzeit	pH	% sorbiert	Beladung	Charge		
						[ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]	I	II	III
kein Ligand	U9-143	I	Okt 09	4,31	12,9	0,084		x	
	U9-116	II	Sep 09	4,60	35,6	0,167	x		
	U9-117	III	Sep 09	5,26	78,8	0,370	x		
	U9-142	IV	Okt 09	4,95	64,4	0,418		x	
	U9-78	V	Mai 09	6,45	96,0	0,482	x		
	U9-141	VI	Okt 09	5,37	90,2	0,585		x	
	U10-81	VII	Nov 10	5,41	99,2	0,605		x	
	U9-140	VIII	Okt 09	5,88	96,2	0,624		x	
	U9-139	IX	Okt 09	6,76	97,1	0,629		x	
	U10-88	X	Jul 10	6,99	95,0	2,322		x	
	U10-89	XI	Nov 10	6,99	61,5	5,987		x	
Essigsäure	U9-122	I	Sep 09	4,60	22,6	0,113	x		
	U9-146	II	Okt 09	5,18	42,9	0,203	x		
	U10-86	III	Nov 10	5,30	71,0	0,433		x	
	U9-123	IV	Sep 09	5,80	91,7	0,457	x		
	U9-124	V	Sep 09	7,06	98,1	0,489	x		
Bernsteinsäure	U9-92	I	Jun 09	4,63	25,8	0,124	x		
	U10-84	II	Nov 10	5,31	42,1	0,255		x	
	U9-93	III	Jun 09	5,90	64,2	0,309	x		
	U9-79	IV	Mai 09	6,74	97,0	0,484	x		
	U9-80	V	Jun 09	9,42	99,6	0,504	x		
Weinsäure	U9-145	I	Okt 09	5,41	10,9	0,052	x		
	U9-96	II	Jun 09	6,11	32,4	0,156	x		
	U9-119	III	Sep 09	6,84	47,5	0,223	x		
	U9-118	IV	Sep 09	7,60	74,0	0,347	x		
	U9-144	V	Okt 09	8,07	58,2	0,275	x		
Protocatechusäure	U10-90	I	Nov 10	4,60	45,8	0,302			x
	U10-91	II	Nov 10	5,71	70,2	0,465			x
	U10-92	III	Nov 10	6,95	64,6	0,428			x

Aufgrund der Vielzahl der Proben mussten mehrere Chargen Hämatit verwendet werden. Mittels XRD wurde für alle Chargen nachgewiesen, dass Hämatit synthetisiert worden ist. Weiterhin wurde für alle Chargen die spezifische Oberfläche mittels BET (siehe 6.2.7) bestimmt. Folgende Werte wurden dabei erhalten: 70,5 m<sup>2</sup>/g (Charge I); 51,1 m<sup>2</sup>/g (Charge II) und 41,2 m<sup>2</sup>/g (Charge III).

### 6.2.6 Bestimmung der Urankonzentration

Um die Konzentration von Uran zu bestimmen, wurde ein ICP-MS System (inductively coupled plasma – mass spectrometry) der Firma Perkin Elmer (ELAN 6000) verwendet. Alle U(VI)-Proben wurden vorher mit konzentrierter, hochreiner, destillierter Salpetersäure im Volumenverhältnis 1:100 angesäuert.

### 6.2.7 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Oberfläche des benutzten Hämatits wurde aus der Menge adsorbierten Stickstoffs bei einschichtiger Adsorption eines BET (Brunauer-Emmet-Teller) Plots der Sorptionsisothermen mit einem Beckman Coulter Analysator SA 3100 bestimmt. Vor der Messung wurde der Hämatit bei 100°C ausgeheizt.

### 6.2.8 Berechnung der Speziierung

#### Das Programm HySS

Um Speziierungen zu berechnen, wurde in dieser Arbeit das Programm i. A. HySS2006 [Alderighi 1999] genutzt. Die benötigten Komplexbildungskonstanten wurden der jeweils angegebenen Literatur entnommen, ohne Ionenstärke- oder Temperaturkorrektur vorzunehmen. Dieses Vorgehen war möglich, da die Ionenstärke und Temperatur in den meisten Fällen vergleichbar (0,1–1 M;  $(25 \pm 5)$  °C) waren. Hydrolysespezies wurden nicht berücksichtigt, da aufgrund der hohen Ligandkonzentrationen die Hydrolyse weitgehend unterdrückt war.

#### Das Programm pHab

In einigen Fällen waren in der Literatur zu wenige Komplexe bekannt, z. B. U-malei, oder die Untersuchungen in der Literatur beschränkten sich auf einen begrenzten pH-Bereich, z. B. U-tar. In diesen Fällen ist von vornherein klar, dass das Ergebniss der FA nicht im Einklang mit der berechneten Speziierung sein kann. Deshalb wurde das Programm pHab [Gans 1999] benutzt, um Komplexbildungskonstanten zu den vermuteten absorbierenden Spezies zu berechnen. Das Programm wendet zuerst, wie bei der in dieser Arbeit benutzten FA, eine Hauptkomponentenanalyse an, anhand derer manuell entschieden wird, wie viele Spezies auftreten. Dies wird anhand der angezeigten abstrakten Spektren entschieden. Als nächstes müssen die absorbierenden Spezies festgelegt werden. Beim System U-malei wären dies bspw.  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{UO}_2\text{malei}]^0$  und  $[\text{UO}_2\text{malei}_2]^{2-}$ . Nach Eingabe der aus der Literatur bekannten pKs-Werte müssen für die beiden U-malei-Komplexe sinnvolle Startwerte eingegeben werden. Dies geschieht in Form einer manuellen Anpassung, wobei graphisch die Güte der Anpassung beurteilt werden kann, und auch ständig ein aktueller Fehlerkoeffizient ausgegeben wird. Sobald die Anpassung zufriedenstellend ist, kann der Fit gestartet werden. Zu Vergleichszwecken können im Anschluss daran noch verschiedene andere absorbierende Spezies getestet werden, wie z. B.  $[\text{UO}_2\text{Hmalei}]^+$  statt  $[\text{UO}_2\text{malei}]^0$ . Der beste Fit liefert dann die Stöchiometrie der Komplexe und deren Komplexbildungskonstanten.

Wie bei der FA ist der Ausgangspunkt für die Berechnungen, dass die Absorption eines Spektrums  $d_k$  sich aus der Summe der Beiträge der absorbierenden Spezies ( $r_j \cdot c_{jk}$ ) entsprechend Glg. (2-9) ergibt. Die Konzentration einer absorbierenden Spezies kann hier jedoch aus den Komplexbildungskonstanten, den Konzentrationen von Ligand und Metall sowie dem pH berechnet werden. Während der Berechnung der Komplexbildungskonstanten minimiert das Programm den RMS-Fehler

### 6.2.9 DFT Rechnungen

Alle Berechnungen wurden unter Nutzung des Programms Gaussian 03 [Gaussian 2004] durchgeführt. Strukturen wurden in wässriger Lösung auf dem B3LYP Niveau unter Nutzung des CPCM (conductor-like polarizable continuum model) Modells [Barone 1998] mit UAHF [Bondi 1964] Radien optimiert. Das ECP (energy-consistent small-core effective core potential) und der korrespondierende Basissatz, vorgeschlagen von Dolg et al., wurden für Uran [Küchle 1994], Kohlenstoff [Bergner 1993] und Sauerstoff [Bergner 1993] benutzt. Weiterhin wurden die diffusesten Basisfunktionen von Uran mit einem Exponenten von 0,005 während der Geometrieoptimierung übersprungen, wodurch die elektronischen Wellenfunktionen viel schneller konvergierten, ohne einen großen Effekt ( $<1$  kJ/mol) auf die Gesamtenergie [Macak 2006] zu haben. Für Wasserstoff wurden 5s Funktionen auf 3s kontrahiert [Krishnan 1980]. Die Korrektur der Freien Enthalpie wurde auf dem B3LYP Niveau aus Schwingungsenergieenveaus in wässriger Phase und molekularen Verteilungsfunktionen berechnet. Die DFT-Rechnungen wurden am Zentrum für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen der TU Dresden durchgeführt.

## 7 Referenzen

- [Åberg 1978]: Åberg, M.: The crystal structure of hexaaqua-tri- $\mu$ -Hydroxo- $\mu_3$ -oxo-triuranyl(VI) nitrate tetrahydrate, *Acta Chemica Scandinavica* **1978**, A32, 101-107.
- [Ahrland 1951]: Ahrland, S.: On the complex chemistry of the uranyl ion IV. The complexity of uranyl acetate, *Acta Chemica Scandinavica* **1951**, 5, 199-219.
- [Ahrland 1953]: Ahrland, S.: On the complex chemistry of the uranyl ion VII. The complexity of uranyl glycolate, *Acta Chemica Scandinavica* **1953**, 7, 485-494.
- [Alcock 1973]: Alcock, N. W.: Uranyl oxalate complexes. Part II. Preparation and crystal and molecular structure of ammonium uranyl dioxalate, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1973**, 16, 1614-1616.
- [Alderighi 1999]: Alderighi, L.; Gans, P.; Ienco, A.; Peters, D.; Sabatini, A.; Vacca, A.: Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 184, 311-318.
- [Allen 1996]: Allen, P. G.; Shuh, D. K.; Bucher, J. J.; Edelstein, N. M.; Reich, T.; Denecke, M. A.; Nitsche, H.: EXAFS determinations of uranium structures: The uranyl ion complexed with tartaric, citric and malic acids, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 784-787.
- [Allen 1997]: Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Reich, T.: Investigation of aquo and chloro complexes of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{Np}^{4+}$ , and  $\text{Pu}^{3+}$  by X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 4676-4683.
- [Allen 2002]: Allen, F. H.: The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Crystallographica B* **2002**, 588, 380-388.
- [Ankudinov 1998]: Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D.: Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray absorption near edge structure, *Physical Review B* **1998**, 58, 7565-7576.
- [Athavale 1967]: Athavale, V. T.; Mahadevan, N.; Mathur, P. K.; Sathe, R. M.: Potentiometric study of the complexes of malonic, 5-sulphosalicylic and chromotropic acids with some metal ions, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, 29, 1947-1951.
- [Banerjee 1964]: Banerjee, D.; Singh, I. P.: Association of uranyl, lead and mercury(II) ions with acetate in aqueous solution, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1964**, 331, 225-230.
- [Bargar 2000]: Bargar, J. R.; Reitmeier, R.; Lenhart, J. J.; Davis, J. A.: Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2000**, 64, No. 16, 2737-2749.
- [Barone 1998]: Barone, V.; Cossi, M.: Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 1995-2001.

- [Bergner 1993]: Bergner, A.: Ab-initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of group 13-17, *Molecular Physics* **1993**, 80, 1431-1441.
- [Berto 2006]: Berto, S.; Crea, F.; Daniele, P. G.; De Stefano, C.; Prenesti, E.; Sammartano, S.: Dioxouranium(VI) – carboxylate complexes. Interaction with dicarboxylic acids in aqueous solution: Speciation and structure, *Annali di Chimica* **2006**, 96, Is. 7-8, 399-420.
- [Berto 2011a]: Berto, S.; Crea, F.; Daniele, P. G.; De Stefano, C.; Prenesti, E.; Sammartano, S.: Potentiometric and spectrophotometric characterization of the  $\text{UO}_2^{2+}$ -citrate complexes in aqueous solution, at different concentrations, ionic strengths and supporting electrolytes, *Radiochimica Acta* **2012**, 100, 13-28.
- [Berto 2011b]: Berto, S.; Crea, F.; Daniele, P. G.; Gianguzza, A.; Pettignano, A.; Sammartano, S.: Advances in the investigation of dioxouranium(VI) complexes of interest for natural fluids, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, Is. 1-2, 63-81.
- [Bismondo 1981]: Bismondo, A.; Cassol, A.; Di Bernardo, P.; Magon, L.; Tomat, G.: Thermodynamic properties of actinide complexes. VIII. Uranyl(VI)-succinate system, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1981**, 17, No. 3/4, 79-81.
- [Bombieri 1979]: Bombieri, G.; Benetollo, F.; Del Pra, A.; Rojas, R.: Structural studies on the actinide carboxylates-IV: The crystal and molecular structure of succinate dioxouranium(VI) monohydrate, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1979**, 41, 201-203.
- [Bombieri 1980]: Bombieri, G.; Benetollo, F.; Forsellini, E.; Del Pra, A.: Structural studies on actinides carboxylates-VI: Crystal structures of strontium uranyldimalonate trihydrate and barium uranyldimalonate trihydrate, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1980**, 42, 1423-1430.
- [Bombieri 1981]: Bombieri, G.; Benetollo, F.; Rojas, R. M.; De Paz, M. L.: Structural studies on the actinide carboxylates-VII: The crystal and molecular structure of potassium maleate hydrogenmaleate dioxouranate (VI);  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{K}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)]$ , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1981**, 43, 3203-3207.
- [Bondi 1964]: Bondi, A.: Van der Waals volumes and radii, *Journal of physical Chemistry* **1964**, 68, 441-451.
- [Brayden 1988]: Brayden, T. H.; Poropatic, P. A.; Watanabe, J. L.: Iterative target testing for calculation of missing data points, *Analytical Chemistry* **1988**, 60, Is. 11, 1154-1158.
- [Burns 1997]: Burns, P. C.; Ewing, R. C.; Hawthorne, F. C.: The crystal chemistry of hexavalent uranium: polyhedron geometries, bond-valence parameters, and polymerization of polyhedra, *The Canadian Mineralogist* **1997**, 35, 1551-1570.
- [Capalle 2006]: Capalle, K.: A bird's-eye view of density-functional theory, *Brazilian Journal of Physics* **2006**, 36, 1318-1343.
- [Catalano 2005]: Catalano, J. G.; Trainor, T. P.; Eng, P. J.; Waychunas, G. A.; Brown, G. E.: CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (1  $\bar{1}$  02) surfaces, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2005**, 69, 3555-3572.



- [Ciavatta 1969]: Ciavatta, L.; Nunziata, G.; Sillen, L. G.: Iron(3) acetate complexes in aqueous 3-M ( $\text{Na}^+$ ) $\text{ClO}_4$ -medium, *Acta Chemica Scandinavica* **1969**, 23, 1637-1652.
- [Crea 2003]: Crea, F.; de Robertis, A.; Sammartano, S.: Dioxouranium-carboxylate complexes. Formation and stability of acetate species at different ionic strengths in  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$ , *Annali di Chimica* **2003**, 93, 1027-1035.
- [Crea 2007a]: Crea, F.; de Stefano, C.; Milea, D.: Dioxouranium-carboxylate complexes. Speciation of  $\text{UO}_2^{2+}$ -1,2,3-propanetricarboxylate system in  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$  at different strengths and at  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ , *Annali di Chimica* **2007**, 97, 163-175.
- [Crea 2007b]: Crea, F.; De Robertis, A.; de Stefano, C.; Sammartano, S.: Dioxouranium(VI)-carboxylate complexes: A calorimetric and potentiometric investigation with oxalate at infinite dilution and in  $\text{NaCl}$  aqueous solution at  $I = 1.0\text{ mol L}^{-1}$  and  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , *Talanta* **2007**, 71, 948-963.
- [Crutchfield 1962]: Crutchfield, C. A.; McNabb, W. M.; Hazel, J. F.: Complexes of uranyl ion with some simple organic acids, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1962**, 24, 291-298.
- [Dalba 1997]: Dalba, G.; Fornasini, P.: EXAFS Debye-Waller factor and thermal vibrations of Crystals, *Journal of Synchrotron Radiation* **1997**, 4, 243-255.
- [De Jaegere 1969]: De Jaegere, S.; Görrler-Walrand, C.: A vibronic analysis of the absorption spectrum of the uranyl ion, *Spectrochimica Acta* **1969**, 25A, 559-568.
- [Denecke 1998]: Denecke, M. A.; Reich, T.; Bubner, M.; Pompe, S.; Heise, K. H.; Nitsche, H.; Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Edelstein, N. M.; Shuh, D. K.: Determination of structural parameters of uranyl ions complexed with organic acids using EXAFS, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, 271-273, 123-127.
- [Di Bernardo 1976]: Di Bernardo, P.; Bismondo, A.; Portanova, R.; Traverso, O.; Magon, L.: Thermodynamic properties of actinide complexes. Part. III. Uranyl(VI)-glycolate system, *Inorganica Chimica Acta* **1976**, 18, 47-50.
- [Di Bernardo 1977]: Di Bernardo, P.; Di Napoli, V.; Cassol, A.; Magon, L.: Thermodynamic properties of actinide complexes-IV: Thorium(IV)- and uranyl(VI)-malonate systems, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, 39, Is. 9, 1659-1663.
- [Duckworth 2001]: Duckworth, O. W.; Martin, S. T.: Surface complexation and dissolution of hematite by  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  dicarboxylic acids at  $\text{pH} = 5.0$ , *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2001**, 65, 4289-4301.
- [Feldman 1960]: Feldman, I.; North, C. A.; Hunter, H. B.: Equilibrium constants for the formation of polynuclear tridentate 1:1 chelates in uranyl-malate, -citrate and -tartrate systems, *Journal of Physical Chemistry* **1960**, 64, Is. 9, 1224-1230.
- [Funke 2005]: Funke, H.; Chukalina, M.; Rossberg, A.: Wavelet Analysis of Extended X-Ray Absorption Fine Structure Data, *Physica Scripta* **2005**, T115, 232-234.
- [Gal 1992]: Gál, M.; Goggin, P. L.; Mink, J.: Vibrational spectroscopic studies of uranyl complexes in aqueous and non-aqueous solutions, *Spectrochimica Acta* **1992**, 48A, 121-132.

- [Gans 1999]: Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.: Determination of equilibrium constants from spectrophotometric data obtained from solutions with known pH: The program pHab, *Annali di Chimica* **1999**, 89, 45-49.
- [Gaussian 2004]: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. und 79 weitere Mitarbeiter: Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2004.
- [George 1995]: George, G. N.; Pickering, I. J.: EXAFSPAK: A suite of computer programs for analysis of x-ray absorption spectra, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford, CA, USA, 1995.
- [Gmelin 1932]: Meyer, R. J.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Eisen – Teil B – Die Verbindungen des Eisens, 8. Auflage, Verlag Chemie G.M.B.H., Berlin, **1932**.
- [Görller-Walrand 1972]: Görller-Walrand, C.; De Jaegere, S.: Correlation between the vibronic spectra of the uranyl ion and the geometry of its coordination, *Spectrochimica Acta* **1972**, 28A, 257-268.
- [Groenewold 2010]: Groenewold, G. S.; de Jong, W. A.; Oomens, J.; van Stipdonk, M. J.: Variable denticity in carboxylate binding to the uranyl coordination complexes, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2010**, 21, 719-727.
- [Gustafsson 2007]: Gustafsson, J. P.: *Visual MINTEQ version 2.53*, Released 10/24/07. [http://www2.lwr.kth.se/english/Our Software/vminteq/](http://www2.lwr.kth.se/english/Our%20Software/vminteq/).
- [Günzler 2003]: Günzler, H.; Gremlich, H. -U.: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4. Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- [Hao 2001]: Hao, X.; Wei, Y.; Zhang, S.: Synthesis, crystal structure and magnetic property of a binuclear iron(III) citrate complex, *Transition Metal Chemistry* **2001**, 26, 384-387.
- [Havel 2002]: Havel, J.; Soto-Guerrero, J.; Lubal, P.: Spectrophotometric study of uranyl-oxalate complexation in solution, *Polyhedron* **2002**, 21, 1411-1420.
- [Hennig 2005]: Hennig, C.; Tutschku, J.; Rossberg, A.; Bernhard, G.; Scheinost, A. C.: Comparative EXAFS investigation of uranium(VI) and -(IV) aquo chloro complexes in solution using a newly developed spectroelectrochemical cell, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 6655-6661.
- [Hennig 2008]: Hennig, C.; Ikeda, A.; Schmeide, K.; Brendler, V.; Moll, H.; Tsushima, S.; Scheinost, A. C.; Skanthakumar, S.; Wilson, R.; Soderholm, L.; Servaes, K.; Görller-Walrand, C.; van Deun, R.: The relationship of monodentate and bidentate coordinated uranium(VI) sulfate in aqueous solution, *Radiochimica Acta* **2008**, 96, 607-611.
- [Hiemstra 2009]: Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H.; Rossberg, A.; Ulrich, K.-U.: A surface structural model for ferrihydrite II: Adsorption of uranyl and carbonate, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2009**, 73, 4437-4451.
- [Hohenberg 1964]: Hohenberg, P.; Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* **1964**, 136, B864-B871.
- [Howatson 1975]: Howatson, J.; Grev, D. M.; Morosin, B.: Crystal and molecular structure of uranyl acetate dehydrate, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1975**, 37, 1933-1935.

- [Hsi 1985]: Hsi, C.-K. D.; Langmuir, D.: Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1985**, 49, 1931-1941.
- [Hwang 2008]: Hwang, Y. S.; Lenhart, J. J.: Adsorption of C4-dicarboxylic acids at the hematite/water interface, *Langmuir* **2008**, 24, 13934-13943.
- [Ivanov 1975]: Ivanov, M. A.; Kosoy, A. L.: The Structure of the iron(III) complex with sodium tartrate (FeTNa), *Acta Crystallographica B* **1975**, 31, 2843-2848.
- [Jiang 2002]: Jiang, J.; Rao, L.; Di Bernardo, P.; Zananato, P.; Bismondo, A.: Complexation of uranium(VI) with acetate at variable temperatures, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, Is. 8, 1832-1838.
- [Kaiser 1958]: Kaiser, H. F.: The VARIMAX criterion for analytic rotation in factor analysis, *Psychometrika* **1958**, 23, No. 3, 187-200.
- [Kakihana 1987]: Kakihana, M.; Nagumo, T.; Okamoto, M.; Kakihana, H.: Coordination structures for uranyl carboxylate complexes in aqueous solution studied by IR and <sup>13</sup>C NMR spectra. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, 6128-6136.
- [Kennedy 1985]: Kennedy, J. A.; Powell, H. K. J.: Aluminium(III) and iron(III) 1,2-diphenolato complexes: A potentiometric study, *Australian Journal of Chemistry* **1985**, 38, 659-667.
- [Kohn 1965]: Kohn, W.; Sham, L. J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **1965**, 140, A1133-A1138.
- [Krishnan 1980]: Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A.: Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 650-654.
- [Küchle 1994]: Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.: Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides – parameter sets and test calculations for Thorium and Thorium monoxide, *Journal of Chemical Physics* **1994**, 100, 7535-7542.
- [Lenhart 1999]: Lenhart, J. J.; Honeyman, B. D.: Reactions at the solid/solution interface: Fe-oxides and hydroxides, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1999**, 63, 2891-2901.
- [Li 1999]: Li, G. G.; Bridges, F.; Booth, C. H.: X-ray absorption fine-structure standards – a comparison of experiment and theory, *Physical Review B* **1995**, 52, 6332-6348.
- [Lucks 2012]: Lucks, C.; Rossberg, A.; Tsushima, S.; Foerstendorf, H.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.: Aqueous uranium(VI) complexes with acetic and succinic acid: Speciation and structure revisited, *Inorganic Chemistry* **2012**, DOI: 10.1021/ic301565p.
- [Lundqvist 1984]: Lundqvist, R.; Lu, J.; Svantesson, I.: Hydrophilic complexes of the actinides. III. Lactates of Am<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, U<sup>4+</sup> and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, *Acta Chemica Scandinavica* **1984**, A 38, 501-512.
- [Macak 2006]: Macak, P.; Tsushima, S.; Wahlgren, U.; Grenthe, I.: A theoretical study of the fluoride exchange between UO<sub>2</sub>F<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>, *Dalton Transactions* **2006**, 30, 3638-3646.

- [Magon 1972]: Magon, L.; Portanova, R.; Zarli, B.; Bismondo, A.: On the coordination of uranyl(VI) with monocarboxylate anions, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1972**, 34, 1971-1976.
- [Magon 1974]: Magon, L.; Tomat, G.; Bismondo, A.; Portanova, R.; Croatto, U.: Equilibria formation of the actinyl(VI) ions with  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ -Hydroxymonocarboxylate ligands in aqueous solution, *Gazzetta Chimica Italiana* **1974**, 104, 967-976.
- [Malinowski 1980]: Malinowski, E. R.; Howery, D. G.: *Factor Analysis in Chemistry*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [Matz 1999]: Matz, W.; Schell, N.; Bernhard, G.; Prokert, F.; Reich, T.; Claussner, J.; Oehme, W.; Schlenk, R.; Dienel, S.; Funke, H.; Eichhorn, F.; Betzl, M.; Prohl, D.; Strauch, U.; Huttig, G.; Krug, H.; Neumann, W.; Brendler, V.; Reichel, P.; Denecke, M. A.; Nitsche, H.: ROBL – a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF, *Journal of Synchrotron Radiation* **1999**, 6, 1076-1085.
- [Meinrath 1997]: Meinrath, G.: Uranium(VI) speciation by spectroscopy, *Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry* **1997**, 224, 119-126.
- [Mentzen 1977]: Mentzen, B. F.; Puaux, J. P.; Loiseleur, H.: The crystal structure of uranyl diformiate monohydrate,  $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Acta Crystallographica B* **1977**, 33, 1848-1851.
- [Mentzen 1978]: Mentzen, B. F.; Puaux, J. P.; Sautereau, H.: The crystal structure of diammonium uranyl tetraformate:  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{HCOO})_4$ , *Acta Crystallographica B* **1978**, 34, 1846-1849.
- [Miyake 1967]: Miyake, C.; Nürnberg, H. W.: Co-ordination compounds of Actinides-I: The determination of the stability constants of uranyl complexes with anions of carboxylic acids, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, 29, 2411-2429.
- [Moyes 2000]: Moyes, L. N.; Parkman, R. H.; Charnock, J. M.; Vaughan, D. J.; Livens, F. R.; Hughes, C. R.; Braithwaite, A.: Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite muscovite, and mackinawite: An X-ray absorption spectroscopy study, *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, 1062-1068.
- [Nguyen-Trung 1992]: Nguyen-Trung, C.; Begun, G. M.; Palmer, D. A.: Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands, *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 5280-5287.
- [NIST 1998]: Martell, A. E.; Smith, R. M.; Motekaitis, R. J.: *NIST critically selected stability constants of metal complexes database*, Version 5.0, U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, U.S.A.
- [Nitsche 1995]: Nitsche, H.: Synchrotron X-ray absorption spectroscopy: a new tool for actinide and lanthanide speciation in solids and solution, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 223, 274-279.
- [Orgel 1960]: Orgel, L. E.: Structure of the trinuclear basic acetates, *Nature* **1960**, 187, 504-505.

- [Portanova 1974]: Portanova, R.; Di Bernardo, P.; Cassol, A.; Tondello, E.; Magon, L.: Thermodynamic properties of actinide complexes. Part I: Uranyl(VI) monocarboxylate complexes, *Inorganica Chimica Acta* **1974**, 8, 233-240.
- [Quilès 1998]: Quilès, F.; Burneau, A.: Infrared and Raman spectroscopic study of uranyl complexes: hydroxide and acetate derivatives in aqueous solution, *Vibrational Spectroscopy* **1998**, 18, 61-75.
- [Quilès 2011]: Quilès, F.; Nguyen-Trung, C.; Carteret, C.; Humbert, B.: Hydrolysis of uranyl(VI) in acidic and basic aqueous solutions using a noncomplexing organic base: A multivariate spectroscopic and statistical study, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 2811-2823.
- [Rajan 1964]: Rajan, K. S.; Martell, A. E.: Equilibrium studies of uranyl complexes-II: Interaction of uranyl ions with tartaric and malic acids, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, 26, 1927-1944.
- [Rajan 1967]: Rajan, K. S.; Martell, A. E.: Equilibrium studies of uranyl complexes-IV: Reactions with carboxylic acids, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, 29, 523-529.
- [Rao 2002]: Rao, L.; Jiang, J.; Zanonato, P.; Di Bernardo, P.; Bismondo, A.; Garnov, A. Y.: Complexation of uranium(VI) with malonate at variable temperatures, *Radiochimica Acta* **2002**, 90, 581-588.
- [Redden 2001]: Redden, G.; Bargar, J.; Bencheikh-Latmar, R.: Citrate enhanced uranyl adsorption on Goethite: An EXAFS analysis, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 244, 211-219.
- [Reich 1998]: Reich, T.; Moll, H.; Arnold, T.; Denecke, M. A.; Hennig, C.; Geipel, G.; Bernhard, G.; Nitsche, H.; Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Edelstein, N. M.; Shuh, D. K.: An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1998**, 96, 237-243.
- [Rojas 1979]: Rojas, R. M.; del Pra, A.; Bombieri, G.; Benetollo, F.: Structural studies on actinides carboxylates-V: Crystal and molecular structure of ammonium uranyldimalonate monohydrate  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1979**, 41, 541-545.
- [Rossberg 2002]: Rossberg, A.: Anwendung der Faktorenanalyse auf die Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Bestimmung der Speziation von Uran in Lösungen, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2002.
- [Rossberg 2003]: Rossberg, A.; Reich, T.; Bernhard, G.: Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid- application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, 376, 631-638.
- [Rossberg 2009]: Rossberg, A.; Ulrich, K. U.; Weiss, S.; Tsushima, S.; Hiemstra, T.; Scheinost, A. C.: Identification of uranyl surface complexes on ferrihydrite: Advanced EXAFS data analysis and CD-MUSIC modelling, *Environmental Science & Technology* **2009**, 43, 1400-1406.

- [Rossberg 2010]: Rossberg, A.; Funke, H.: Determining the radial pair distribution function from X-ray absorption spectra by use of the Landweber iteration method, *Journal of Synchrotron Radiation* **2010**, 171, 280-288.
- [Ryan 1967]: Ryan, J. L.; Keder, W. E.: Anionic acetato complexes of the hexavalent actinides: Anion exchange and amine extraction of hexavalent actinide acetates, Kapitel 25, 335-352, In: Fields, P. R.; Moeller, T.: *Lanthanide/actinide Chemistry*, Advances in Chemistry, American Chemical Society: Washington, DC, **1967**.
- [Salvado 1987]: Salvadó, V.; Ribas, X.; Blanco, M.; Valiente, M.: On the chemistry of iron in biosystems. I. Complex formation between Fe(III) and tartaric acid: a 'Core + Link' mechanism, *Inorganica Chimica Acta* **1987**, 137, 155-159.
- [Schrödinger 1926]: Schrödinger, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem (1.-4. Mitteilung), *Annalen der Physik* **1926**, 1.: Band 79, 361-376, 2.: Band 79, 489-527, 3.: Band 80, 437-490, 4.: Band 81, 109-139 und Schrödinger, E.: Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen, *Annalen der Physik* **1926**, 79, 734-756.
- [Schwertmann 1991]: Schwertmann, U.; Cornell, R. M.: *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1991**.
- [Sherman 2008]: Sherman, D. M.; Peacock, C. L.; Hubbard, C. G.: Surface complexation of U(VI) on goethite ( $\alpha$ -FeOOH), *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2008**, 72, 298-310.
- [Shova 1998]: Shova, S. G.; Cadelnic, I. G.; Gdaniec, M.; Simonov, Yu. A.; Jovmir, T. C.; Meriacre, V. M.; Filoti, G.; Turta, C. I.: Syntheses and structural study of trinuclear iron acetates  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{FeCl}_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{-COOH}$ , *Journal of Structural Chemistry* **1998**, 39, 747-761.
- [Sircar 1982]: Sircar, J. K.; Yadeava, K. L.: Ionophoretic studies in copper(II)-, nickel(II)-, cobalt(II)-, uranyl(II)-, and thorium(IV)-tartaric acid systems, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1982**, 27, 231-233.
- [Sommer 1961]: Sommer, L.; Pliska, K.: Eisen(III)-Acetatokomplexe, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1961**, 26, 2754-2773.
- [Starý 1960]: Starý, J.: Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen durch Extraktionsmethode, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1960**, 25, 2630-2641.
- [Stevenson 1994]: Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [Suzuki 1968]: Suzuki, M.; Shimanouchi, T.: Infrared and raman spectra of succinic acid crystal, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1968**, 28, 394-410.
- [Szabó 2000]: Szabó, Z.; Grenthe, I. Potentiometric and multinuclear NMR study of the binary and ternary uranium(VI)-L-fluoride systems, where L is  $\alpha$ -Hydroxycarboxylate or glycine, *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, 5036-5043.

- [Szabó 2006]: Szabó, Z.; Toraishi, T.; Vallet, V.; Grenthe, I.: Solution coordination chemistry of actinides: Thermodynamics, structure and reaction mechanism, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 784-815.
- [Teo 1986]: Teo, B. K.: *EXAFS: Basic principles and Data analysis*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1986**.
- [Thuéry 2007]: Thuéry, P.: Reactions of uranyl nitrate with carboxylic diacids under hydrothermal conditions. Crystal structure of complexes with L(+)-tartaric and oxalic acids, *Polyhedron* **2007**, 26, 101-106.
- [Thun 1967]: Thun, H.; Guns, W.; Verbeek, F.: The stability constants of some bivalent metal complexes of  $\alpha$ -Hydroxyisobutyrate and lactate, *Analytica Chimica Acta* **1967**, 37, 332-338.
- [Timberlake 1964]: Timberlake, C. F.: Iron-tartrate complexes. *Journal of the Chemical Society* **1964**, 1229-1240.
- [Tsushima 2007]: Tsushima, S.; Rossberg, A.; Ikeda, A.; Müller, K.; Scheinost, A. C.: Stoichiometry and structure of uranyl(VI) hydroxo dimer and trimer complexes in aqueous solution, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 10819-10826.
- [Tsushima 2011]: Tsushima, S.: On the “yl” bond weakening in uranyl(VI) coordination complexes, *Dalton Transactions* **2011**, 40, 6732-6737.
- [Ulrich 2006]: Ulrich, K.-U.; Rossberg, A.; Foerstendorf, H.; Zänker, H.; Scheinost, A. C.: Molecular characterization of uranium(VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2006**, 70, 5469-5487.
- [Vallet 2003]: Vallet, V.; Moll, H.; Wahlgren, U.; Szabó, Z.; Grenthe, I.: Structure and bonding in solution of dioxouranium(VI) oxalate complexes: Isomers and intramolecular ligand exchange, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 1982-1993.
- [Vanni 1969]: Vanni, A.; Ostacoli, G.; Roletto, E.: Complessi formati dallo ione uranile in soluzione acquosa con acidi bicarbossilici della serie satura, *Annali di Chimica* **1969**, 59, 847-859.
- [Verma 1967]: Verma, S. K.; Agarwal, R. P.: Stability and polymerization of uranyl mandelate and lactate chelates, *Journal of Less-Common Metals* **1967**, 12, 221-230.
- [Vologzhanina 2009]: Vologzhanina, A. V.; Serezhkina, L. B.; Neklyudova, N. A.; Serezhkin, V. N.: Synthesis and characterization of a trinuclear uranyl complex: Crystal structure of  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 4921-4925.
- [Waite 1994]: Waite, T. D.; Davis, J. A.; Payne, T. E.; Waychunas, G. A.; Xu, N.: Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite – Application of a surface complexation model, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1994**, 58, 5465-5478.
- [Walter 2003]: Walter, M.; Arnold, T.; Reich, T.; Bernhard, G.: Sorption of uranium(VI) onto ferric oxides in sulfate-rich acid waters, *Environmental Science & Technology* **2003**, 37, 2898-2904.

[Weinland 1915]: Weinland, R. F.; Paschen, F.: Über die Ferrisalze von ein- und mehrbasischen organischen, nicht substituierten, Säuren, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1915**, 92, 81-118.



### **Eidesstattliche Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Ressourcenökologie (ehemals: Institut für Radiochemie) des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf in der Zeit von März 2008 bis August 2012 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. G. Bernhard angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 23. Februar 2011 an. Bisherige erfolgreiche Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 22. November 2012

Christian Lucks